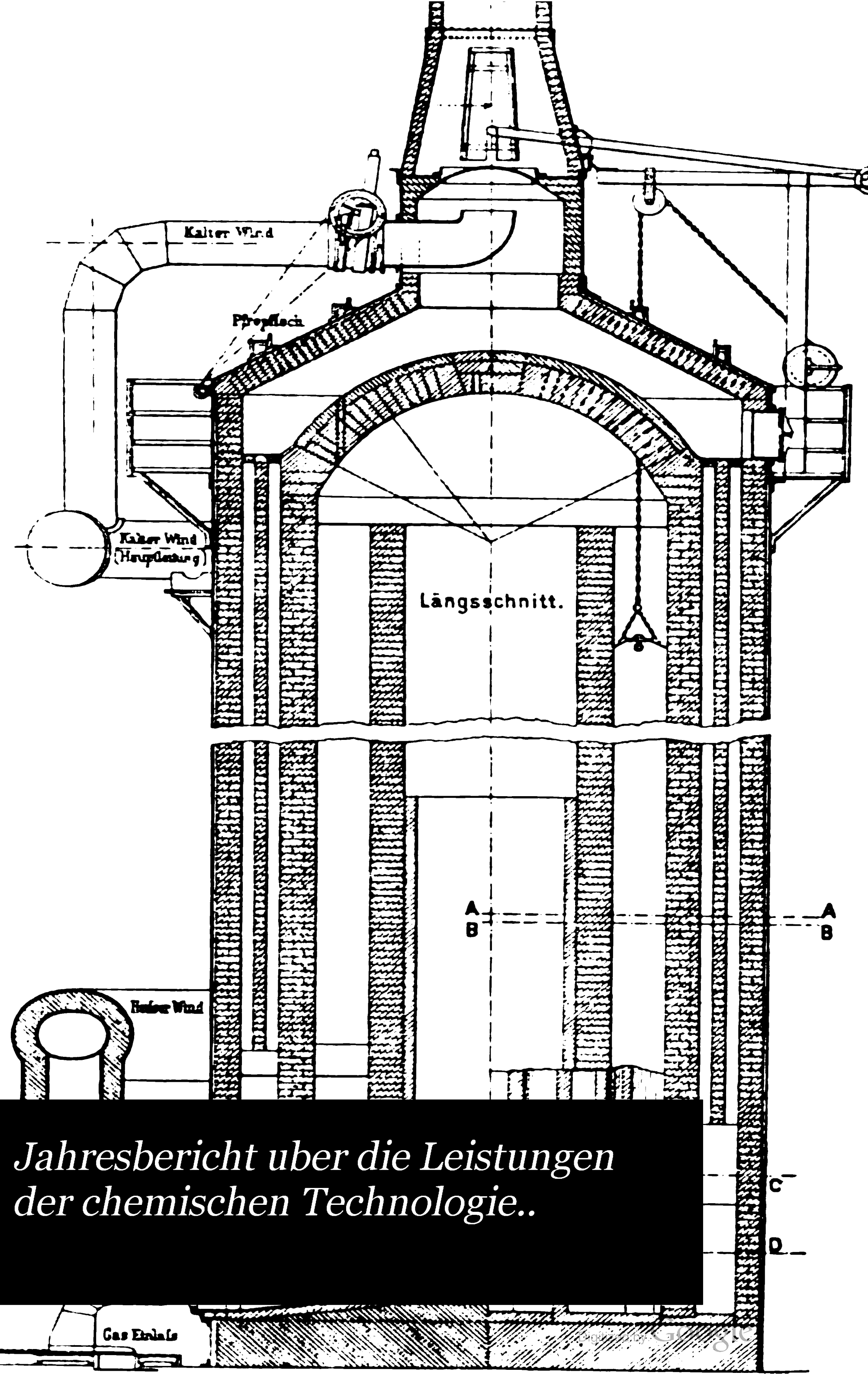

Kalter Wind
Längsschnitt.
A
B
A
B
C
D
Jahresbericht uber die Leistungen
der chemischen Technologie..


SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
ET
VE RI TAS
CHRISTO ECCLESIAE





# JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

# CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

**Gewerbestatistik**

für das Jahr

# 1893.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von

**Dr. Ferdinand Fischer**
in Göttingen.

XXXIX. oder Neue Folge XXIV. Jahrgang.

Mit 200 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1894.

# JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

# CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

**Gewerbestatistik**

für das Jahr

**1893.**

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von


**Dr. Ferdinand Fischer**

in Göttingen.


XXXIX. oder Neue Folge XXIV. Jahrgang.

**Mit 200 Abbildungen.**

---


**Leipzig**

Verlag von Otto Wigand.

1894.

# Inhalt.

## I. Gruppe.

## Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 1 bis 182.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

## II. Gruppe.

## Hüttenwesen.

(Seite 183 bis 369.)

## III. Gruppe.

## Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 370 bis 510.)

## IV. Gruppe.

## Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 511 bis 677.)

## V. Gruppe.

## Glas, Thon, Cement, künstliche Steine.

(Seite 677 bis 765.)

## VI. Gruppe.

## Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 766 bis 973.)

## VII. Gruppe.

## Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 974 bis 1070.)

## VIII. Gruppe.

## Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1071 bis 1175.)

## IX. Gruppe.

## Mechanische Hülfsmittel für Chemiker.

(Seite 1175 bis 1209.)

---

## I. Gruppe.

# Chemische Technologie der Brennstoffe.

## Holz, Torf, Kohle, Koks.

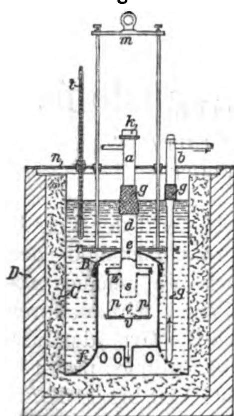
Zur Untersuchung der Brennstoffe bemerkt der Verf.[1]), dass besonders Holz und leichter Torf in zerkleinertem Zustande nach dem Trocknen ungemein hygroskopisch sind, so dass ein genaues Abwägen der Proben sehr schwierig ist. Dieser Uebelstand wird dadurch gehoben, dass man mit einer kleinen Handwage etwa 0,4 Grm. der lufttrockenen Probe abwiegt und in 8 bis 10 Millim. dicke Cylinder presst[2]), welche nun im Wägegläschen im Trockenschrank bei 110 bis 115° getrocknet werden. Das Trocknen wird befördert, wenn man durch das Trockenglas oder — bei mehreren Proben — durch den Trockenschrank gegen Ende des Trocknens langsam trockene Luft leitet. Damit feuchte Proben nicht durch den entweichenden Wasserdampf auseinander getrieben werden, lässt man die Temperatur langsam steigen. Steht eine Wasserstrahlluftpumpe zur Verfügung, so empfiehlt sich das Trocknen unter Luftverdünnung. — Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt (vgl. Taschenbuch S. 59); die Verbrennung erfordert kaum $^1/_2$ Stunde Zeit. — Zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels[3]) verbrennt man 0,8 bis 1 Grm. der Probe im Sauerstoffstrom, wobei das Verbrennungsrohr nur eine Schicht Asbest enthält, leitet die Verbrennungsgase in Wasserstoffsuperoxyd und titrirt die gebildete Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Kali. Der nichtflüchtige Schwefel wird in der Asche bestimmt. Der Gesammtschwefel hat nur da Bedeutung, wo die zu schmelzenden Stoffe mit der Kohle bez. der Asche in Berührung kommen (z. B. Reductionskohle beim Sodaschmelzen, Hochöfen), für Feuerungskohlen ist nur der flüchtige Schwefel maassgebend. Eine Deisterkohle enthielt z. B. 4,2 Proc. Schwefel, davon nur 1,4 Proc. flüchtig, der Rest blieb in der Asche;

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 397 u. 575.
2) Ferd. Fischer: Taschenbuch f. Feuerungstechniker; 2. Aufl. S. 64.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 Heft 22.

eine Braunkohle enthielt 3,9 Proc. Schwefel, davon nur 1,8 Proc. flüchtig. Für Beurtheilung dieser Kohlen würde somit das Verfahren von Eschka u. A. zu ganz falschen Schlüssen führen.

Zu den Brennwerthbestimmungen selbst ist zu bemerken, dass der Einsatz *pv* (Fig. 1) statt aus Silber und Platin aus Nickel hergestellt werden kann; selbst der Korb *s* kann aus Nickeldrahtnetz bestehen, so dass bei Herstellung des Apparates Edelmetalle völlig vermeidbar sind. Die Herstellungskosten desselben werden dadurch auf etwa die Hälfte ermässigt. Für alle technischen Zwecke genügt die Ablesung des Thermometers *t* mit Loupe (mit grossem Gesichtsfeld), da ein geübter Beobachter auch hiermit bis 0,01° genau ablesen kann. Dann kann aber auch der Rührer *mr* unmittelbar mit der Hand bewegt werden, der bisherige Schnurbetrieb also fortfallen. — Bei der jetzt so rasch ausgeführten Verbrennung ist die gleichzeitige Elementaranalyse nur unter Verwendung weiter U-Röhren mit Natronkalk u. s. w. ausführbar. Da die Wasserstoffbestimmung aber besondere Sorgfalt erfordert, andererseits die Elementaranalyse in der erwähnten Weise so einfach und rasch ausführbar ist, so werden bei der jetzigen Brennwerthbestimmung besser nur die unvollständigen Verbrennungsprodukte bestimmt. Es ist dann auch nicht erforderlich, den zugeführten Sauerstoff zu trocknen. Zur besseren Beurtheilung des Gasstromes verbindet man mit dem Rohr *b* zunächst eine kleine Waschflasche mit Kalilauge, dann zwei 2,5 bis 3 Centim. weite U-Rohre mit grobkörnigem Natronkalk und ein gleiches Rohr mit grobkörnigem Chlorcalcium, sodann ein Rohr mit einer Schicht Kupferoxyd, welches, wie bei Elementaranalysen, durch einen Vierflachbrenner erhitzt wird. Daran schliesst sich ein gewogenes Chlorcalciumrohr und 1 oder 2 Natronkalkröhren. Dünnwandige, 2,5 Centim. weite und 12 Centim. lange U-Rohre wiegen gefüllt, mit Kautschukstopfen und Verbindungsrohren 80 bis 100 Grm. Die Verbindungsrohre müssen 3 bis 4 Millim., die Schläuche 4 bis 5 Millim. innere Weite haben, um den Gasstrom nicht zu hemmen. Da bei der Verbrennung der Probe nur 1,5 bis 2 Liter Sauerstoff verbraucht werden, so kann man den grössten Theil des verwendeten Sauerstoffs in einen Gasometer auffangen, nur muss die Verbindung des letzten Absorptionsrohres mit der Gasometerglocke so beschaffen sein, dass dieselbe etwas saugend wirkt, keinesfalls aber Gegendruck ausübt. Es ist stets zu beachten, dass durch den ganzen Apparat bis 6 Liter Sauerstoff minutlich durchgeleitet werden können, ohne dass im Calorimeter ein Gegendruck entsteht, welcher die Glaskappe *k* oder gar den ganzen Deckel abschleudert. — Von dem feingeraspelten Holz oder Torf wiegt man mit einer kleinen

Fig. 1.



Handwage etwa 1 Grm., von Kohle etwa 0,8 Grm. ab, presst in etwa 12 Millim. dicke Cylinder und trocknet, wie bei den Proben für Elementaranalyse angegeben. Zur Erleichterung der Entzündung kann man die Mitte der oberen, nach innen gewölbten Fläche der Stücke mit einer Korkfeile oder dergl. vorher etwas rauhen. Für manche Zwecke kann man die Probestücke ohne künstliche Trocknung verwenden. — Bei Ausführung des Versuches entnimmt man mittels Pincette dem gewogenen Gläschen ein Pressstück (dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt wird), schiebt es in den Korb *s*, so dass die Vertiefung nach oben kommt, hängt *p* in die tellerartige Fortsetzung von *d*, setzt den Deckel [1]) fest auf das Calorimeter, wie die Fig. 1 zeigt und dann die ganze Vorrichtung in das Gefäss *B*. Aufsatz *a* wird mit der Sauerstoffzuleitung, *b* mit den Absorptionsapparaten verbunden, die erforderliche Menge Kühlwasser eingegossen, der Deckel *n* aufgelegt, das Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht ändert. Nun lässt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wirft einen kleinen glühenden Kohlensplitter (1,5 bis 2 Milligrm.) ein, setzt sofort *k* wieder fest auf und verstärkt gleichzeitig den Sauerstoffstrom. Sobald nach wenig Sekunden das schwache Leuchten des Aufsatzes *a* die beginnende Verbrennung anzeigt, lässt man den Sauerstoff so rasch eintreten, dass in der Minute 5 bis 6 Liter zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes *a*, dass die Verbrennung nachlässt, so mässigt man den Sauerstoffstrom auf etwa $^1/_2$. Bei Holz, Torf und Braunkohlen dauert die Verbrennung nur etwa $1^1/_2$, bei Steinkohlen etwa 2 Minuten [2]). Nach weiteren 2 bis $2^1/_2$ Minuten zeigt das Thermometer *t* den höchsten Stand [3]) und damit das Ende des Versuches. Der Apparat wird auseinandergenommen und die Gewichtszunahme der mit dem Kupferoxydrohre verbundenen Chlorcalcium- und Natronkalkrohre bestimmt, um die unverbrannten Gase festzustellen. — Für die Berechnung ist Folgendes zu bemerken. Bei vorliegenden Bestimmungen wurden 1600 Grm. [4]) Kühlwasser verwendet, so dass der Gesammtwasserwerth des Calorimeters 1710 war. Die Wärmeübertragung des Calorimeters für 1° Temperaturunterschied und Minute entspricht nur 4 W.-E. bei sorgfältiger Trockenhaltung der Füllung C. Da der Versuch kaum 4 Minuten dauert, so ist die bez. Correction gering.

---

1) Unter Verwendung von etwas Schmiermittel aus geschmolzenem Kautschuk und Vaseline.

2) Um die Verbrennungsprodukte in die Absorptionsrohre überzuführen, lässt man dann noch 1 bis 1,5 Liter Sauerstoff, oder — wenn der überflüssige nicht aufgefangen wird — Luft durchgehen.

3) Bei dem vom Verf. verwandten Silberapparat; bei schweren Nickelapparaten dauert der Temperaturausgleich etwa 1 Minute länger.

4) Man kann sich hierzu eine Messflasche einrichten mit Marke für 15 und 20°. Die spec. Wärme des Wassers bei etwa 20° ist hier als 1 angenommen. Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 403.

Die Temperaturzunahme des Kühlwassers betrug z. B. am Ende der 1. Minute 1,2°, der 2. Minute 2,5°, der 3. Minute 2,9° und der 4. Minute 3,0°; die mittlere Temperatur kann daher für die einzelnen Minuten angenommen werden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. Minute | zu 0,6° | entspr. | 2,4 W.-E., |
| 2. „ | „ 1,8° | „ | 7,2 |
| 3. „ | „ 2,7° | „ | 10,8 |
| 4. „ | „ 2,9° | „ | 11,6 |
| | | | 32,0 |

Für alle praktischen Zwecke erscheinen daher weitläufige Berechnungen überflüssig; es genügt, $^{2}/_{3}$ der Temperatursteigerung als Durchschnitt anzunehmen, hier also 2°, somit 2 × 4 × 4 = 32. — Vor der Entflammung entweicht meist eine geringe Menge brennbarer Gase, welche als Wasser und Kohlensäure zur Wägung gelangen. Für 1 Milligrm. Wasser sind 3,2 W.-E. (bez. auf Wasserdampf als Verbr., bez. 3,8 bez. auf fl. Wasser), für 1 Milligrm. Kohlensäure 1,55 W.-E. in Rechnung zu setzen. Wie nachfolgende Versuche zeigen, lässt sich diese Correction gering halten. Unverbrannte Rückstände kommen nicht vor. — Die Gase entweichen je nach der Schnelligkeit des Gasstromes 1 bis 3° wärmer, als das Kühlwasser ist, also etwa 5° wärmer als der eintretende Sauerstoff. Bei 7 bis 8 Liter Sauerstoff entspricht der dadurch verursachte Wärmeverlust etwa 12 W.-E., also so viel wie die Zünderkohle gibt. Diese beiden Correctionen gleichen sich daher aus. — Im Calorimeter wird der grösste Theil des gebildeten Wassers verflüssigt. Wird der Brennwerth auf flüssiges Wasser als Verbrennungsprodukt berechnet (W), so sind für je 10 Milligrm. dampfförmig entweichendes Wasser 6,1 W.-E. zuzuzählen; bezieht sich aber der Brennwerth auf Wasserdampf von 20° (D), so sind für je 10 Milligrm. verflüssigtes Wasser 6,1 W.-E. abzuziehen. Man kann die Menge des verflüssigten Wassers bestimmen, indem man das Calorimeter nach der Verbrennung äusserlich trocknet und, nach Entfernung der Aufsätze *a* und *b* nebst Schlauchansatz *g*, wiegt. Nun wird das Calorimeter geöffnet, durch Erwärmen auch innen getrocknet und wieder gewogen [1]). Genau, aber umständlich ist es, das Wasser durch einen trockenen Luftstrom in ein gewogenes Chlorcalciumrohr überzuführen. Kennt man die Elementarzusammensetzung des Brennstoffes, so lässt sich die Menge des entwichenen Wasserdampfes leicht berechnen. Sie lässt sich aber auch bestimmen, wenn man die Temperatur der abziehenden Gase durch ein in *b* eingesetztes Thermometer (ganze Grade genügen) bestimmt. Entweichen z. B. die Gase mit 23°, so enthält 1 Liter 20,4 Milligrm. Wasser, bei Verwendung von 8 Liter Sauerstoff also 163 Milligrm., entspr. 99 W.-E. Wurde der Sauerstoff aber bei 19° feucht eingeführt, so enthielt er bereits 130 Milligrm. Wasser, so dass nur 33 Milligrm. entführt wurden, entspr. 20 W.-E. Etwas Wasser scheint aber als Nebel ent-

1) Das im Calorimeter niedergeschlagene Wasser enthält bei Kohlen auch Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche hier nicht berücksichtigt wurden.

führt zu werden, so dass die Menge desselben meist 10 bis 15 Milligrm. grösser ist. — Für manche technische Zwecke hinreichend genau kann man die Wärmeabgabe des Calorimeters und den entführten Wasserdampf dadurch ausgleichen, wenn man das Kühlwasser 2° kälter nimmt als die Umgebung und den zugeführten feuchten Sauerstoff.

Zur Einübung des Verfahrens eignet sich Zellstoff gut. Bestes Filtrirpapier wurde mit salzsäurehaltigem Wasser verrührt, der erhaltene Zellstoff gut ausgewaschen, in Filtrirpapier gehüllt an der Luft getrocknet, dann in 0,8 bis 1,5 Grm. schwere Cylinder gepresst und diese bei 110 bis 115° getrocknet. Der Versuch mit der schwersten Probe ergab z. B.:

Angewendet (aschenfrei) 1452 Milligrm.
Temperaturzunahme des Calor. 3,52°, entspr. 6019 W.-E.
Wärmeverlust des Calor. 32 W.-E.
Unvollständige Verbrennung:
Geb. 2 Milligrm. Wasser entspr. 7 W.-E.
10 „ Kohlens. „ 23 „
Wasser verflüssigt 750 Milligrm., somit[1]) dampfförmig 57 Milligrm. entspr. 35 W.-E.

Somit Brennwerth (W) = 6109 W.-E., oder für 1 Grm. = 4207 W.-E. Drei andere Versuche ergaben 4220, 4174 und 4202, im Mittel somit 4200 W.-E. Die Dulong'sche Formel würde für Zellstoff $C_6H_{10}O_5$ (44,44 Proc. Kohlenstoff) nur 3591 W.-E. geben.

Eichenholz, trocken, ergab bei der Elementaranalyse:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 49,84 Proc. |
| Wasserstoff | 5,83 |
| Stickstoff | 0,10 |
| Sauerstoff | 43,84 |
| Asche | 0,39 |

Eine Brennwerthbestimmung:

Angewendet 1,211 Grm.
Temperaturzunahme 3,29°, entspr. 5626 W.-E.
Wärmeverlust des Calor. 35 W.-E.
Unvollständige Verbrennung:
3 Milligrm. geb. Wasser entspr. 11 W.-E.
28 „ „ Kohlens. „ 43 „
Wasser verfl. 590 Milligrm. entspr. 360 W.-E.
„ dampff. 43 „ „ 26 „
Somit Brennwerth (W) . . . . 5741 „
„ (D) . . . . 5355 „

Auf 1 Grm. berechnet und zusammengestellt mit zwei anderen Versuchen:

| | I | II | III | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Brennwerth (W) . . . | 4740 | 4729 | 4751 | 4740 |
| „ (D) . . . | 4421 | 4410 | 4432 | 4421 |

1) Zellstoff gibt beim Verbrennen 55,56 Proc. Wasser, 1,452 Grm. somit 807 Milligrm.

Die Dulong'sche Formel würde nur (W) = 4146 und (D) = 3827 W.-E. ergeben.

Presstorf. Die Tiegelprobe (sogen. Immediatanalyse) ergab:

| | |
|---|---|
| Wasser | 11,90 |
| Flüchtig | 58,58 |
| Koks, aschefrei | 27,01 |
| Asche | 2,51 |

Die Elementaranalyse:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 56,02 |
| Wasserstoff | 5,57 |
| Stickstoff | 1,11 |
| Sauerstoff | 34,60 |
| Asche | 2,70 |

Zwei Brennwerthbestimmungen:

| | I | II |
|---|---|---|
| Angewendet | 968 Milligrm. | 914 Milligrm. |
| Temperatur-Zunahme des Calor. | 3,02° | 2,84° |
| entspr. | 5164 W.-E. | 4856 W.-E. |
| Correctur des Calor. | 28 „ | 30 „ |
| „ für geb. $H_2O$ | 7 „ | 10 „ |
| „ „ „ $CO_2$ | 33 „ | 42 „ |
| Verfl. Wasser | 445 Milligrm. | 413 Milligrm. |
| Wasserdampf | 40 „ | 45 „ |
| Brennwerth (W) | 5256 W.-E. | 4965 W.-E. |
| (D) | 4961 „ | 4686 „ |

Oder für 1 Grm.:

| | | |
|---|---|---|
| Brennwerth (W) | 5430 W.-E. | 5432 W.-E. |
| (D) | 5125 „ | 5127 „ |

Nach der Dulong'schen Formel wäre (W) = 4953 W.-E.

Westfälische Steinkohle, trocken, enthielt:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 77,29 Proc. |
| Wasserstoff | 4,55 |
| Schwefel | 0,75 |
| Stickstoff | 0,98 |
| Sauerstoff | 11,99 |
| Asche | 4,44 |

Zwei calorimetrische Versuche gaben:

| | I | II |
|---|---|---|
| Angewandt | 758 Milligrm. | 837 Milligrm. |
| Temperatur-Zunahme | 3,37° | 3,71° |
| Entsprechende Wärme | 5763 W.-E. | 6344 W.-E. |
| Correctur des Calor. | 30 „ | 29 „ |
| Unvollständige Verbrennung: | | |
| Für geb. $H_2O$ | 6 „ | 0 „ |
| „ „ $CO_2$ | 29 „ | 30 „ |
| Verflüss. Wasser | 265 Milligrm. | 290 Milligrm. |
| Wasserdampf | 45 „ | 53 „ |
| Brennwerth (W) | 5855 W.-E. | 6435 W.-E. |
| (D) | 5667 „ | 6226 „ |

Somit für 1 Grm.:

| | | |
|---|---|---|
| Brennwerth (W) | 7726 W.-E. | 7688 W.-E. |
| (D) | 7475 „ | 7438 „ |

Nach der Dulong'schen Formel wäre Brennwerth W nur 7289. Zuverlässige Brennwerthe erhält man somit nur durch calorimetrische Bestimmungen, welche in der angegebenen Weise in jedem Laboratorium ohne Schwierigkeit ausführbar sind, was vom „Bombenverfahren" nicht gesagt werden kann.

Brennstoffuntersuchung. H. v. Jüptner[1]) will den Aschengehalt durch Wägen des Rostdurchfalles bestimmen (er vergisst die Flugasche), den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff aus der Zusammensetzung der Rauchgase berechnen. Auch die Berthier'sche Probe wird herangezogen. Sodann folgen weitläufige Berechnungen des Brennwerthes aus Koksausbeute u. s. w. (Die vorgeschlagenen Verfahren sind durchaus unzuverlässig, schwerfällig und zeitraubend.)

Bei der Eschka'schen Schwefelbestimmung entweicht nach Hundeshagen[2]) besonders bei Braunkohlenuntersuchungen ein Theil des Schwefels als Schwefelammonium (vgl. S. 2).

Kohlenuntersuchung. Im chemischen Laboratorium der geologischen Reichsanstalt in Wien haben C. v. John und H. B. Fullon[3]) von Brennstoffen die Elementarzusammensetzung und den Brennwerth nach Berthier bestimmt; letztere Bestimmung ergab durchweg viel weniger (bei den Kohlen von Sajo und Tregist etwa 900 W.-E.) als die Berechnung nach der Elementaranalyse und ist völlig werthlos.

Kohlenuntersuchungen von F. M. Horn[4]) ergaben:

| Bezeichnung der Kohlen | Wasserhaltige Kohle | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff + Stickstoff | Schwefel | Asche | Wasser |
| Borosoder Braunkohlen gewaschen | 47,42 | 3,38 | 18,15 | 2,77 | 7,95 | 20,38 |
| Borosoder Braunkohlen nicht gewaschen | 47,20 | 3,26 | 18,18 | 3,04 | 9,27 | 19,05 |
| Eibenberger Steinkohle (Kirchberg an der Pielach) | 68,64 | 4,90 | 9,22 | 2,02 | 14,71 | 0,51 |
| Schindelecker Steinkohle (Niederösterreich) | 62,06 | 3,98 | 11,19 | 2,64 | 19,38 | 0,80 |
| Braunkohlen | 33,83 | 2,99 | 15,70 | 0,20 | 9,38 | 27,90 |
| | 28,54 | 2,52 | 15,22 | 0,19 | 24,78 | 28,75 |
| Keltschau-Zadowitzer Braunkohlen | 35,84 | 2,54 | 11,43 | 0,25 | 8,49 | 41,45 |
| | 31,97 | 2,27 | 13,98 | 0,23 | 10,55 | 41,00 |

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 84 u. 420.
2) Chemztg. 1893 S. 454.
3) Jahrb. der Reichsanst. 1892 S. 155; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 285.
4) Mittheil. d. techn. Gewerbemus. 1892, Sonderabdr.

Cannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken hatte nach M. Gröger[1]) folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 76,66 |
| Wasserstoff . . . . | 5,14 |
| Sauerstoff . . . . . | 9,37 |
| Stickstoff . . . . . | 1,72 |
| verbrennlichen Schwefel | 0,78 |
| Wasser . . . . . . | 2,12 |
| Asche . . . . . . | 4,21 |

Die schwarze Farbe der Steinkohlen rührt nach W. Luzi[2]) voraussichtlich von schwarzen Kohlenstoffverbindungen her.

Die Geologie des oberbayerischen Kohlenrevieres bespricht H. Stuchlick[3]). Die kohlenführende Melasse besteht aus den sogen. Cyrenen-Schichten des Oligocän. Es sind die grosse Haushamer Mulde, die kleineren Miesbacher und Auer Mulden, die grosse Muraner und die kleineren Penzberger und Peissenberger Mulden.

Steinkohlen wurden neuerdings gefunden bei Neunkirchen in der Eifel und im Fürstenthum Schwarzburg-Sondershausen.

Steinkohlenbecken des Plauenschen Grundes beschreibt R. Beck[4]).

Steinkohlen und Braunkohlen in Kärnthen. Nach A. Tschebull[5]) tritt die Steinkohlenformation zwischen dem Wöllaner Stock, dem Königsstuhl, Eisenhut und Gnesau in Muldenform auf; das Steinkohlenflötz wird seit Jahren abgebaut; grössere Ausdehnung hat die Formation längs der südlichen Grenze des Landes. Braunkohlen liefert die Neogenformation.

Die Kohlenmulde von Carpana in Istrien beschreibt K. A. Weithofer[6]). Die Kohle hat viel Aehnlichkeit mit Steinkohle und zeichnet sich durch einen auffallend hohen Schwefelgehalt (8 Proc.) aus.

Kohlenbergbau in Bosnien beschreibt F. Poech[7]). Die Braunkohlenlager scheinen dem Miocän anzugehören. 1880 wurden 4996 Tonnen, im Jahre 1892 bereits 854 488 Tonnen Kohle gefördert.

Mineralkohlen in russisch Asien bespricht R. Helmhacker[8]).

Zusammenhang der Steinkohlenablagerungen von Nordfrankreich und Südengland. An der Südküste von England bei Dover erfolgte die Erbohrung von Steinkohlen. Unter der Kreide wurde Wealden in einer Mächtigkeit von 75 Meter durchbohrt, darauf 200 Meter

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 283.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 95.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. *380.
4) Zeitschrift f. prakt. Geolog. 1893 S. 24.
5) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 340.
6) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 261.
7) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 313.
8) Zeitschrift f. prakt. Geolog. 1893 S. 32.

Juraschichten und unter diesen bei 400 Meter Teufe das Steinkohlengebirge angetroffen. In diesem wurde das Bohrloch noch 250 Meter weiter abgeteuft, wobei 8 bauwürdige Flötze von 60 bis 90 Centim. Mächtigkeit gefunden wurden. Es war Fettkohle mit 25 Proc. flüchtigen Bestandtheilen und von hohem Heizwerth. Nach den erhaltenen Pflanzenresten bestimmte R. Zeiller sie als gleichaltrig mit der oberen Flötzgruppe der Steinkohlenablagerung von Pas de Calais oder mit den hangendsten Flötzen von Somerset. Die Lage des Kohlenfundes mitten in dem 350 Kilometer breiten Zwischenraum zwischen den nordfranzösischen und englischen Steinkohlenablagerungen von Wales und Somerset schien die alte Idee eines ununterbrochenen Zusammenhangs der verschiedenen Kohlenvorkommnisse von Westfalen bis nach England hin zu bestätigen. Bertrand[1]) bestreitet dies.

Kohlenbergbau in Südafrika[2]) ist in mächtigem Aufschwunge begriffen; die Capcolonie förderte im Jahre 1890:

| | |
|---|---|
| Cyphergat . . . . . . | 11 000 Tonnen Kohlen, |
| Molteno . . . . . . . . | 5 821 |
| Sieraadsfontein . . . . | 6 000 |
| Fairview . . . . . . . . | 8 000 |
| Indwe . . . . . . . . | 2 200 |

Die Kohlen haben einen sehr hohen Aschengehalt:

| Nr. | Namen der Zechen | Aschengehalt Proc. | Werthverhältniss zu normaler engl. Kohle (= 100) |
|---|---|---|---|
| 1 | Oliphants River . . . | 18,7 | 75,6 |
| 2 | Wilge River . . . . | 19,2 | 73,7 |
| 3 | Vaal River . . . . . | 19,8 | 71,5 |
| 4 | Springs . . . . . . . | 20,6 | 70,7 |
| 5 | Kroonstad . . . . . | 27,8 | 60.4 |
| 6 | Brakpan . . . . . | 24,4 | 59,8 |
| 7 | Good Hope . . . . . | 28,4 | 57,8 |
| 8 | Indwe . . . . . . . | 35,8 | 55,2 |
| 9 | Wishaw . . . . . . | 29,0 | 54,1 |
| 10 | Cyphergat . . . . . | 35,5 | 52,4 |
| 11 | Molteno . . . . . . | 37,2 | 51,3 |
| 12 | Cyphergat . . . . . | 36,7 | 50,4 |
| 13 | Stormberg . . . . . | 41,5 | 47,7 |
| 14 | Vaal Drift . . . . . | 38,06 | 46,7 |

Nr. 3, 4, 6, 7, 9 sind Zechen im Witwatersrand, 8 und 10 bis 14 solche im Capland.

Brennstoffe der Hüttenwerke der Anden. Nach Dronin[3]) werden nur im Süden von Chile und in Peru Anthracite bergmännisch gewonnen. Die an der Küste oder in der Nähe der Häfen des Stillen Oceans gelegenen Fabriken können leicht mit mineralischen Brennstoffen versehen werden, hingegen sind alle Werke, welche im Innern des Landes und in grösserer Höhe über dem Meeresspiegel sich

1) Annal. des mines 1893 S. 76.
2) South African Mining Journ. Jan. 1892; Stahl und Eisen 1893 S. 274.
3) Revista minera 1893 S. 212.

befinden, wo die Vegetation nur durch einige vereinzelte Arten niedrigen Gesträuches und durch Moose und Flechten vertreten ist, einzig und allein auf die landesüblichen Brennstoffe, den Torf, Llamamist, die Yareta und den Mist der Hausthiere angewiesen. Einige dieser Brennstoffe haben nachstehende Zusammensetzung:

| Brennstoffe. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fester Kohlenstoff | 18,22 | 21,42 | 10,350 | 17,120 | 84,28 | 75,54 |
| Flüchtige Substanzen | 51,74 | 52,96 | 41,942 | 67,790 | 10,03 | 7,12 |
| Asche | 30,04 | 25,62 | 47,708 | 15,090 | 5,69 | 17,37 |
| Asche. | | | | | | |
| Eisenoxyd | 0,550 | 1,650 | 1,850 | 2,550 | 7,70 | 6,36 |
| Thonerde | 14,850 | 13,250 | 52,895 | 26,365 | 91,78 (+ $SiO_2$) | 9,33 (+ $SiO_2$) |
| Kalkerde | Spur | 0,500 | 4,120 | 38,200 | 0,52 | 0,31 |
| Magnesia | — | — | 2,730 | 8,541 | — | — |
| Alkalien | — | — | Spur | Spur | — | — |
| Kieselsäure | 73,100 | 73,200 | 37,706 | 23,400 | — | — |
| Gyps | 11,392 | 11,100 | — | — | — | — |
| Verlust | 0,108 | 0,300 | 0,86 | 0,944 | — | — |

Nr. 1 und 2: Torf von Huanchaca, bezw. sehr dunkel und sehr hell. Nr. 3: Tarquia (Schafmist). Nr. 4: Yareta. Nr. 5 und 6: Anthracite von Tambillos. Vorkommen von Ancacts im Distrikt von Recuay (Peru).

Die löslichen und harzigen Bestandtheile der Kohlen untersuchten W. Smith und J. C. Chorley[1]). Zwei Kohlen A und B und Miike Kohlen ergaben:

| | A | B | Miike Kohle |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 69,66 | 73,98 | 74,22 |
| Wasserstoff | 5,35 | 4,20 | 5,84 |
| Sauerstoff | 12,92 | 12,66 | 5,61 |
| Stickstoff | 1,12 | 1,53 | 1,11 |
| Schwefel | 0,72 | 0,80 | 3,15 |
| Wasser | 3,13 | 2,27 | 0,62 |
| Asche | 7,10 | 4,56 | 9,45 |
| | 100,00 | 100,00 | 5,61 |
| Koks | 59 | 58 | 60,5 |
| Spec. Gewicht | 1,303 | 1,257 | 1,269 |
| Asche: Unlösl. | 59,55 | 52,56 | 14,94 |
| Asche: $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | 32,86 | 14,10 | 20,91 |
| Asche: Kalk | 2,92 | 15,38 | 42,38 |
| Bitumen lösl. und Benzol | 0,57 | 1,18 | 9,50 |

Die Schlagwetterfrage bespricht E. Homann[2]) (vgl. Sprengstoffe).

Verwerthung der Grubengase. J. Mauerhofer[3]) bespricht die verschiedenen Versuche zur Verwerthung der Grubengase. Dieselben enthielten 2 bis 2,9 Proc. Kohlensäure und 88,8 bis 95 Proc. Methan; sie wurden probeweise zur Beleuchtung mit Magnesiakämmen verwendet.

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1892 S. 591.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 424.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 300.

Die Vorrichtung zur Verhütung der Selbstentzündung von Kohlen in Schiffsräumen und Lagern von M. Balcke (D. R. P. Nr. 67 583) ist dadurch gekennzeichnet, dass Luftabsaugerohre, die mit einem Sauggebläse verbunden und mit Saugöffnungen versehen sind, durch Bleche o. dgl. überdacht sind, so dass ein kohlenfreier Absaugeraum um die Rohre bleibt.

Presskohlen. Die Herstellung fester Steinkohlen aus Kohlenstaub-Schlamm oder kleinen Steinkohlen geschieht nach B. Müller (D. R. P. Nr. 70 481) durch Pressen des Steinkohlenkleins, welches 5 bis 12 Proc. Wasser enthalten muss, bei einer Temperatur von 40 bis 70° und einem Druck von 800 und mehr Atmosphären, um ein Austreten der Kohlenwasserstoffe an die Oberfläche der Kohle und ein Aneinanderkleben der einzelnen Theile mittels dieser Kohlenwasserstoffe zu erzielen, die bei höherer Temperatur aber eintretende chemische Umwandlung der Kohle zu vermeiden.

Presskohlen. G. Hüttemann und G. Spiecker (D. R. P. Nr. 68 284) empfehlen als Bindemittel Harzpech, welches beim Destilliren von Harzen bei etwa 260 bis 300° zurückbleibt. Dieses Harzpech mischt man in flüssigem oder in erstarrtem, trockenem Zustande (in letzterem Falle vortheilhaft mit Hülfe einer Schleudermühle) innig mit dem zu verarbeitenden Gruse. Die Mischung wird nach dem durch Dampf zu bewirkenden Erwärmen unter starkem Druck gepresst. Ein Zusatz von 5 bis 6 Proc. von dem beschriebenen Harzpech zu dem zu verarbeitenden Gruse ist im Allgemeinen ausreichend.

Zur Herstellung von Presskohlen empfiehlt H. Zippert (D. R. P. Nr. 67 890) die Verwendung von Weinheferückständen, Kühlschleim, Schlempe u. dgl. Abfälle der Brauereien und Brennereien als Bindemittel für Kohlenschlamm.

Bei Herstellung von an der Luft erhärtenden Presskohlen nach Pat. 63 400 (J. 1892. 8) wird von W. Loé (D. R. P. Nr. 66 939) eine geringere Erhöhung des Aschegehaltes dadurch erzielt, dass die mit dem Bindemittel verkokte entgaste Masse vor dem Brikettiren in einer entsprechenden Vorrichtung mit einem Brei von unverkokten Brennstoffen (z. B. Braunkohle, Lignit) und Wasser gemischt und das Ganze gut verrührt wird. Nach dem Abbinden wird dann die Masse in Brikettirmaschinen beliebiger Construktion gepresst.

Kohlenziegel. Das Verfahren von A. Fuchs (D. R. P. Nr. 68 015) zur Herstellung von Kohlenziegeln aus Steinkohlen, Holzkohlen, Koks, Erz oder dergleichen, sowie an und für sich nicht brikettirbarer Braunkohle besteht darin, dass man solche Stoffe in zerkleinertem Zustande oder deren Grus mit fein vertheilter, für sich, ohne Erhitzung, lediglich durch Druck, brikettirbarer Braunkohle oder entsprechend beschaffenem Torf mengt und durch Pressen ohne besondere Erhitzung formt, wodurch die Anwendung eines anderen Bindemittels entbehrlich werden soll.

Zur Förderung der Verbrennung empfiehlt die Standard Coal and Fuel Co. (D. R. P. Nr. 70820) jetzt folgendes Gemenge (wörtlich):

| | |
|---|---|
| Salpeter (Kaliumnitrat $KNO_3$ oder zweckmässig Natriumnitrat oder Chilisalpeter $NaNO_3$) . . . . . . . . . . . . . . . | 25 Th. |
| Kochsalz (Natriumchlorid NaCl) möglichst frei von Flüssigkeit . . | 50 „ |
| Glaubersalz (Natriumsulfat $Na_2SO_4 + 10H_2O$ oder zweckmässig Natriumsulfatanhydrid $Na_2SO_4$) . . . . . . . . . . . | 15 „ |
| Soda (Natriumcarbonat $Na_2CO_3$ oder krystallisirte Soda $Na_2CO_3 + 10H_2O$) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 5 „ |
| Salmiak (Ammoniumchlorid $NH_4Cl$) . . . . . . . . . . . | 5 „ |

Diese Substanzen werden getrocknet, gepulvert und gemischt in der Weise, wie im Hauptpatent (J. 1892. 9) bereits angegeben. Der Salpeter gibt den Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes, während die anderen Stoffe andere Wirkungen ausüben, beispielsweise die zu schnelle Sauerstoffentwicklung aus dem Salpeter sowie die zu rasche Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Kohlenstoff der Kohle verhindern, auch den Rauch vor seiner vollständigen Verbrennung zurückhalten. Ausserdem erleichtert die Soda das Gemisch und wirkt ähnlich wie die Hefe beim Brot.

(Solcher Unsinn sollte doch nicht patentirt werden; vgl. J. 1892. 9.)

Presskohlen mit Schwefelkieszusatz. W. C. Wallner und H. Pazolt (D. R. P. Nr. 68770) wollen die Rauchbildung dadurch vermeiden, dass den Kohlen Dolomit, Magnesit, Marmor oder Mergel zugesetzt wird, „damit durch ununterbrochene Gasentwicklung die Theerkügelchen des Rauches beständig fein vertheilt und so der Verbrennungsluft zugänglich gemacht“ werden; ferner setzen sie der Kohle bis 2 Proc. Schwefelkies zu, „durch dessen Verbrennung schweflige Säure entsteht, welche die Oel- und Theerkügelchen fein zertheilt. Um jedoch die schädlichen Wirkungen der schwefligen Säure (die Dämpfung des Feuers und den unangenehmen Geruch) zu beseitigen, fügt man dem Brennmaterial noch Substanzen zu, welche die schweflige Säure binden, z. B. gebrannten oder ungebrannten Kalk. Je nach dem Fettgehalt der Steinkohle ist ein grösserer oder geringerer Zusatz von Mineral nöthig. Bei magerer Kohle etwa 5 Proc., bei mittlerer 8 Proc., bei fetter bis zu 15 Proc.“ Die Herstellung des Brennstoffes geschieht dadurch, dass man gewöhnliche Steinkohle gepulvert oder gekörnt mit dem Mineral gehörig mischt, mit etwa 2 Proc. Reis, Dextrin oder Zucker als Bindemittel versetzt und zu Briketts presst. (Entweder wirkt die Schwefligsäure und dann ist sie für die Umgebung sehr schädlich, oder sie wird von dem Kalk gebunden und dann hat sie keinen Einfluss auf den Rauch.)

Briketts aus Posidonienschiefer. Nach G. König (D. R. P. Nr. 70831) wird Posidonienschiefer fein gemahlen, das gewonnene Schieferpulver in Retorten oder eisernen Kesseln einer Hitze von etwa 150 bis 160° ausgesetzt, um demselben den unangenehmen Geruch zu nehmen. Nachdem die Masse auf etwa 50 bis 60° abgekühlt ist, werden derselben behufs vollständiger Verbrennung des Posidonienschiefers 5 Proc. Kalisalpeter und 10 bis 15 Proc. Steinkohlentheer oder

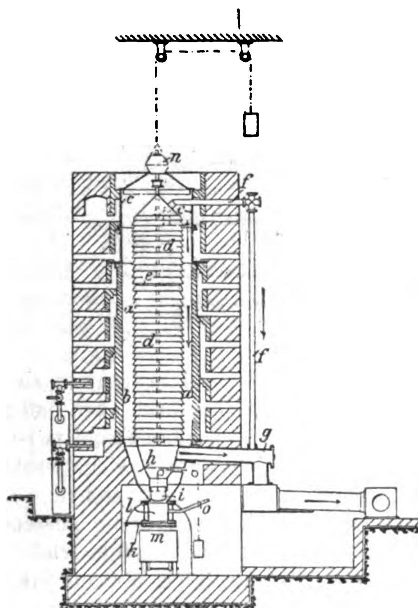
pulverisirtes Steinkohlenpech unter zweistündigem beständigen Umrühren in einem besonderen Mischapparat zugesetzt, das Produkt unter Zusatz von 1 bis 3 Proc. Dextrin zu einer plastischen Masse geknetet und diese in entsprechenden Maschinen zu Briketts geformt. Die Posidonien-Briketts verbrennen angeblich ohne Geruch mit leuchtender Flamme unter Abgabe intensiver Hitze und ohne Zurücklassung von Schlacken (?).

Schraubenförmiger Brikettkühler von P. Schmidt (D. R. P. Nr. 66 324)[1].

Zur Herstellung von Koks aus Torf- bez. Braunkohlen werden dieselben nach F. Weeren (D. R. P. Nr. 68 766) im rohen Zustande zunächst der trockenen Destillation unterworfen. Die hierbei erhaltenen festen Rückstände werden sodann in fein vertheiltem Zustande mit 15 bis 100 Proc. backender Steinkohle (je nach der Backfähigkeit der letzteren) innig gemischt und in Verkokungsöfen in gewöhnlicher Weise in Koks verwandelt. Hierdurch soll ein dem Steinkohlenkoks ähnliches Produkt erzielt werden, in welchem die Steinkohle die Rolle eines Bindemittels spielt und ein Zerfallen in höherer Temperatur verhütet.

Torfkoks. Nach H. Stiemer und M. Ziegler (D. R. P. Nr. 70 010) soll der in Schweelöfen erzeugte Torfkoks mit Dampf gelöscht werden, welcher mit Natronsalpeter geschwängert ist. Der empfohlene Verkokungsofen besteht aus einem cylindrischen, 25 Centim. weiten Schweelraum *a* (Fig. 2), der nach oben hin durch ein Ventil *n* abgeschlossen wird und dessen Ummauerung die Züge oder Kanäle für die Heizgase enthält. Der Schweelcylinder, welcher den eigentlichen Schweelraum einschliesst, ist im unteren Theil, $^2/_3$ des Cylinders *b*, aus Scharmotte, im oberen $^1/_3$ aus gusseisernen Ringen *c* hergestellt. Es kommt darauf an, dass in dem Schweelraum grosse lufttrockene Torfsoden hindurchgeführt werden können, und dass daher Torfkoks in festen Stücken gewonnen

Fig. 2.




1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *81.

wird. Die Heizung des Ofens soll ausschliesslich mit den bei der trockenen Destillation gewonnenen Gasen erfolgen, nachdem Theer und Theerwasser vorher durch Kühlung entfernt sind. Im Inneren des Ofens befindet sich ein aus tellerartigen und über einander angeordneten Scheiben *d* gebildeter Einsatz, in dessen Hohlraum die Gase und Dämpfe eintreten können. Der Abschluss des Schweelraumes, besonders des kegelförmigen Theiles *h* nach unten hin erfolgt durch ein Ventil *i*, welches beim Oeffnen den grossen Koksstücken freien Durchgang gestattet und beim Schliessen durch sein eigenes Gewicht das Nachrutschen der überstehenden Koksschicht verhindert. Unterhalb des Ventils *i* setzt sich an den Theil *h* ein kastenförmiger Behälter *l* an, welcher doppelwandig ist und mit Wasser gekühlt werden kann. Der untere Verschluss des Kastens *l* geschieht mit Hülfe eines Schiebers *k*. In den Kasten *l* mündet ein Dampfrohr *o* und wird der in den ersteren eingelassene abgeschweelte Koks mit Dampf, welcher mit Natronsalpeter geschwängert (wie? d. Ref.) ist, abgelöscht, wobei der Koks in festen Stücken erhalten wird. Der abgelöschte Koks fällt nach Oeffnen des Schiebers *k* in den untergestellten Transportkasten *m*.

Verkohlungsofen für Holz, Torf u. dgl. von J. Leschhorn (D.R.P. Nr. 67099). Der Verkohlungsraum *a* (Fig. 3 u. 4) wird von je drei Heizröhren in drei Lagen über einander durchzogen; diese Röhren verbinden den Feuerraum *r* an der vorderen Seite des Verkohlungsraumes mit dem Feuerraum *r*[1] an der entgegengesetzten Seite.

Fig. 3.

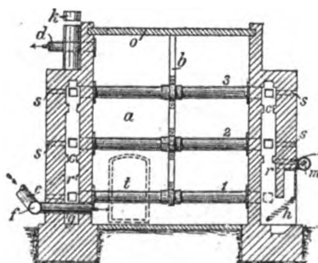
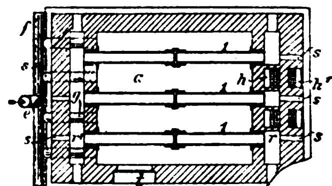


Fig. 4.



Innerhalb des Verkohlungsraumes sind die Heizröhren noch durch Zugbänder und Flacheisen nach oben und nach unten gegen Durchbiegen gesichert. Beide Feuerräume sind zwischen je zwei Rohrreihen in Etagen abgetheilt, welche unter sich wieder durch einzelne verschliessbare Zugstellen *c* in Verbindung stehen. In der Achse jedes Heizrohres sind nach beiden Seiten durch die äussere Umfassungsmauer Schaulöcher *s* gelegt. Der Verkohlungsraum erhöht sich noch so viel über die oberste Rohrlage, als mit Rücksicht auf das Schwinden des Materials während der Verkohlung geboten erscheint. An der höchsten Stelle des Verkohlungsraumes ist ein Rohr *d* angebracht, welches die Dämpfe abführt; möglichst an der tiefsten Stelle mündet ein Rohr *g*, welches theilweise

flüssige Produkte aus dem Raum *a* entfernen soll, hauptsächlich aber den Zweck hat, während der Verkohlung Gase, kalt oder erhitzt, wieder zuzuführen und dadurch die flüchtigen Destillationsprodukte zu verdünnen und mit sich fortzuführen, hierdurch den Verkohlungsprocess zu beschleunigen und die entstehende Holzkohle fester zu machen. Nach Beendigung des Processes bezweckt dasselbe Rohr *g* die Zuführung von kalten sauerstoffarmen Gasen, um die fertige Holzkohle u. s. w. abzukühlen. Zwischen dem Rohr *d* und dem Rohr *g* ist aussen ein beliebiger Kühlapparat eingeschaltet, der zweckmässig in der Höhe des Rohres *d* aufgestellt wird und dadurch eine Circulation von Gasen bez. Dämpfen innerhalb des Verkohlungsraumes nach aufwärts, ausserhalb desselben jedoch nach abwärts, von *d* nach *efg* bewirkt. Dieser Kreislauf, sowohl während als auch nach dem Verkohlungsprocess, kann auch durch verschiedene mechanische Hülfsmittel und in diesem Falle auch in entgegengesetzter Richtung erreicht werden. Ebenso können statt der Destillationsgase andere Gase verwendet werden. Die beim Verkohlungsprocess durch das Rohr *g* nicht angesaugten Gase gelangen durch eine hinter dem Kühlapparat vorhandene Zweigleitung nach dem Rohre *m* und von hier aus durch ein oder mehrere Rohre *n* in den Raum *r*, um hier als Brennstoff zu dienen. — Um den Verkohlungsraum *a* füllen und entleeren zu können, sind sowohl die Thür *t* als auch eine Oeffnung *o* im oberen Theile vorhanden. Die Feuergase werden theils durch Verbrennen von beliebigem Brennstoff auf den Herden $h h^1$, theils durch Verbrennen der bei *n* eintretenden Gase entwickelt. Die Hitze kann nun entweder von dem Raum *r* aus sich durch alle Rohre gleichmässig vertheilen und nach $r^1$ zum Kamin *k* gelangen, oder man lässt durch entsprechende Stellung der Schieber *c* die Feuergase zuerst von der untersten Etage von *r* durch die unterste Rohrreihe nach der untersten Etage von $r^1$, von hier aus durch die zweite Rohrreihe nach der zweiten Etage von *r*, dann durch die dritte Rohrreihe nach der dritten Etage von $r^1$ und schliesslich nach dem Kamin gehen.

Holzverkohlung. J. Sartig[1]) verarbeitete Rothbuchenholz, welches 2 Jahre auf dem Fabrikhofe gelagert hatte. Durch Vergleich von etwa 20 000 Raummeter (Waldmaass) im Walde eingekauften und abgenommenen Buchenholzes mit der daraus erhaltenen Anzahl auf dem Fabrikhof aufgestapelten Raummetern Buchenscheitholz hat sich ergeben, dass 1 Raumm. Buchenholzwaldmaass = 1,12 Raumm. Buchenscheitholz auf dem Fabrikhof entsprach; grössere Stämme gelangten 4 bis 6 Mal, mittelstarke 2 bis 3 Mal und dünnere, bis zu 10 Millim. Durchmesser, 1 Mal gespalten und stets in 1 Meter langen Stücken zur Verwendung. Die Verkohlung wurde in stehenden schmiedeisernen, 12 Millim. starken Retorten von 3,1 Meter Höhe und 1,25 Meter Durchmesser vorgenommen und 3 neben einander stehende Retorten zu gleicher Zeit zu den Versuchen benutzt. Die Retorten wurden kalt

1) Chemztg. 1893 S. 1269.

gefüllt, dann mittels Krahn gehoben und in den gemauerten Verkohlungsofen eingehängt. Diese Art der Verkohlung hat vor der in liegenden Retorten u. A. den Vorzug, dass die Holzkohle weniger Abfall gibt, da man die Kohle aus den nach beendeter Verkohlung aus den Oefen gehobenen und umgelegten Retorten nach dem vollständigen Erkalten mit Vorsicht herausnehmen kann. 10 Raumm. Buchenscheitholz wogen 3959 Kilogrm., mithin wog 1 Raumm. des lufttrockenen Buchenscheitholzes 395,9 Kilogrm. Nach Füllung der 3 Retorten blieben von den 10 Raumm. noch 312 Kilogrm. übrig, somit betrug jede Retortenfüllung durchschnittlich 3,07 Raumm. Buchenscheitholz und wurden im Ganzen zu den Versuchen 9,21 Raumm. = 3647 Kilogrm. Buchenscheitholz verbraucht. Die Verkohlung wurde so geleitet, dass innerhalb 15 Stunden (ohne Füllen und Entleeren der Retorten gerechnet) der Process beendet war. Die Temperatur wurde während dieser Zeit nur mässig hoch, annähernd auf 350° gehalten. (Vgl. J. 1880. 417.) In folgender Uebersicht sind die Ausbeuten bei der Verkohlung auf 1 Raumm. Buchenscheitholz und Waldmaass berechnet und zusammengestellt:

| Erzielte Produkte aus: | 1 Raumm. Buchenscheitholz | 1 Raumm. Buchenholz (Waldmaass) |
|---|---|---|
| Holzkohle . . . . . . . . . . . | 121,8 Kilogrm. | 136,4 Kilogrm. |
| Holzessig mit 11,78 Proc. Ges.-Säure | 157,2 „ | 176,1 „ |
| a) Essigsaurer Kalk, 80/82-proc. | 27,0 „ | 30,2 „ |
| b) Absoluter Holzgeist . . . . | 4,63 „ | 5,19 „ |
| Holztheer vom spec. Gewicht 1,080 . | 23,9 „ | 26,8 „ |
| Gase (aus Differenz) . . . . . . | 93,0 „ | 104,2 „ |
| Zur Verkohlung verbrauchte Steinkohle | 45,5 „ | 51,0 „ |

Der Holztheer, welcher bei 15° 1,080 spec. Gewicht zeigte, wurde aufgesammelt und eine Füllung von 2170 Kilogrm. in einer gusseisernen Theerblase der Destillation unterworfen. Auf 100 Kilogrm. Holztheer berechnet wurde daraus erhalten:

1. Saures Wasser 20,4 Kilogrm., woraus man bei der Weiterverarbeitung 0,656 Kilogrm. absoluten Holzgeist und 2,94 Kilogrm. essigsauren Kalk erhielt.
2. Leichtes Theeröl 5,1 Kilogrm. vom spec. Gewicht 0,970 bei 15°.
3. Schweres Theeröl 12,0 „ „ „ „ 1,043 „ 15°.
4. Holztheerpech 61,0 „
5. Gase (aus Differenz) 1,5 Kilogrm.

Zur Destillation der ganzen Blasenfüllung Holztheer wurden 450 Kilogrm. Steinkohlen verbraucht, auf 100 Kilogrm. Holztheer also 20,8 Kilogrm. Steinkohlen. Die Destillation wurde langsam geleitet und erst nach 53 Stunden beendet. — Frisch geschlagenes Birkenholz wurde nach nur einmonatlichem Liegen von der Rinde befreit und in den gleichen Retorten wie das Buchenholz verkohlt. Durch das Entrinden des Holzes, das man wegen der besseren Qualität der erzielten Produkte, namentlich wegen der dann werthvolleren Holzkohle, vornimmt, erleidet man selbstverständlich einen Verlust an Rohmaterial, und man kann diesen Verlust ungefähr so gross rechnen, dass das Waldmaass dem Maasse des entrindeten Scheitholzes auf dem Fabrikhofe

gleichkommt. Die 3 Retorten fassten, da das Holz mit nicht ganz gerade gewachsenen Stücken untermischt war, zusammen nur 8,7 Raumm. Birkenscheitholz, jede Retortenfüllung betrug also im Durchschnitt nur 2,90 Raumm. Der Raummeter dieses geschälten Birkenscheitholzes wog 368,9 Kilogrm.

Die Ausbeute an Holzessig und Theer betrug von:

| | |
|---|---|
| Retorte 1 . . . . . . . . . . . | 642 Kilogrm. |
| Retorte 2 . . . . . . . . . . . | 634 „ |
| Retorte 3 . . . . . . . . . . . | 632 „ |
| zusammen also | 1908 Kilogrm. |

von denen sich 177 Kilogrm. Theer absetzten. Der Holzessig hatte ein spec. Gewicht von 1,040 bei 15°. Mit Normalnatronlauge titrirt ergab er einen Gesammtsäuregehalt von 11,82 Proc. Der Theer hatte ein spec. Gewicht von 1,078 bei 15°. Der Gehalt dieses Holzessigs an Holzgeist gab in 100 Gew.-Th. Holzessig 1,5 Gew.-Th. absoluten Holzgeist. Aus 1 Raummeter entrindeten Birkenscheitholzes wurden daher erhalten:

| | |
|---|---|
| Holzkohlen . . . . . . . . . . . | 113,8 Kilogrm. |
| Holzessig mit 11,82 Proc. Ges.-Säure . . | 199,0 „ |
| darin absoluten Holzgeist . . . . . | 2,985 „ |
| Holztheer vom spec. Gewicht 1,078 . . . | 20,3 „ |
| Gase (aus Differenz) . . . . . . . . | 35,8 „ |

Die Verkokung von Torf und Lignit besprach J. Schnablegger auf dem Bergmannstag in Klagenfurt. Er empfiehlt ein ihm patentirtes Verfahren, ohne zu sagen worin dieses besteht.

Vorrichtung zum Einebnen der Kohle in liegenden Koksöfen von A. Reinecken (D. R. P. Nr. 71099) besteht aus einer zwischen Führungsrollen verschiebbaren Stange, an welcher ein oder mehrere Flügelpaare drehbar angebracht sind, so dass sie sich beim Gebrauch selbstthätig abwechselnd rechtwinklig oder schräg an entsprechende Ansätze anlegen oder mittels Zugstangen und Stiften beliebig eingestellt werden können, wobei die Stange mittels Seiles, Kette oder Zahnrades und Zahnstange durch die Hand oder durch Maschinenkraft bewegt wird.

Liegender Koksofen von Th. Bauer (D. R. P. Nr. 67275) ist gekennzeichnet durch einen zwischen je zwei Verbrennungsräumen zweier Oefen angeordneten Mittelraum, welcher seitlich die zur Vorwärmung dienenden Vorwege für die Gase und in der Mitte die Endwege der durch die Verbrennungsgase vorgewärmten Verbrennungsluft enthält.

Eine Doppelthür für Koksöfen empfiehlt H. Borgs (D. R. P. Nr. 67299), vermittels welcher man, um das Nichtabgaren der an die Thür anliegenden Kohlen zu verhüten, während des Verkokens zwischen Thür und Kohlenkuchen im Koksofen dadurch einen leeren Raum schaffen kann, dass die innere Thür während des Betriebes an die äussere Thür herangezogen wird.

Koksofen. Nach H. Borgs (D. R. P. Nr. 65134) wird im Koksofen *A* (Fig. 5 und 6) zur Belastung der zu entgasenden Kohlen ein Gewicht *B* eingelegt, welches mit seiner ganzen Schwere die Kohlen während des Entgasens presst. Das Gewicht ist z. B. aus 5 Eisenbahnschienen von der Länge des Koksofens gebildet. Dasselbe wird während des Füllens des Koksofens durch das Gestell *C*, welches unten mit einer Zahnstange versehen ist, in der in der Zeichnung im Schnitt 1 und 2 (Fig. 6) dargestellten Lage erhalten. Sobald der Ofen mit Kohlen gefüllt ist, hebt man das Gewicht *B* durch die Füllöffnungen *D* etwas an, zieht das Gestell *C* vermittels der Zahnstange und einer vor dem Ofen stehenden

Fig. 5.

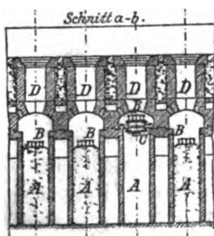
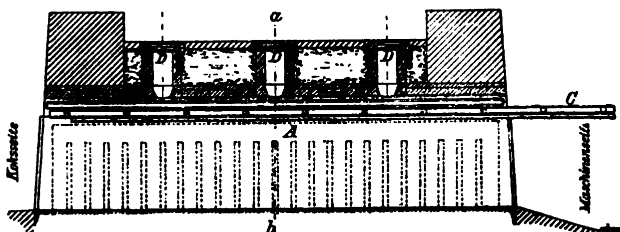



Fig. 6.




Maschine heraus und lässt dann das Gewicht auf die Kohlen herunter. Hierauf wird der Ofen luftdicht abgeschlossen, und die Verkokung beginnt unter fortwährendem Druck des Gewichtes *B*. Nachdem die Kohlen verkokt sind, wird das Gewicht durch die Oeffnungen *D* angehoben und das Gestell *C* wieder eingeführt. Nun kann der Koks in der gewöhnlichen Weise mittels der Koksausdrückmaschine aus dem Ofen entfernt und die frische Kohle wieder eingeführt werden, worauf das Gewicht *B* wieder auf die Kohle herabgelassen wird.

Zum Beschicken von Koksöfen und zum Zusammenpressen der Kohle empfiehlt W. Leicht (D. R. P. Nr. 70168) eine Vorrichtung.

Maschine zum Zusammenpressen der Kohle in Koksöfen von A. Hauck (D. R. P. Nr. 66855).

Kohlentrockenthurm von H. Küpper (D. R. P. Nr. 70918) ist mit Wärmevorrichtung versehen, um das Einfrieren zu verhüten (vgl. J. 1892. 6).

Koksöfen in den Vereinigten Staaten. Nach R. Volkmann [1]) wird ausschliesslich der alte „Bee Hive" Ofen verwendet, von 3,2 bis 3,7 Meter Durchmesser und 1,5 bis 2,2 Meter lichter Höhe. Die

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 497.

bienenkorbähnlichen Oefen sind entweder in einer Reihe aufgebaut und heissen dann „bank-ovens“ oder in Doppelreihen und werden dann „block-ovens“ genannt. Bei 67 Proc. Ausbringen entspricht die Ladung eines Ofens für 48 Stunden 4,5 Tonnen Koks.

Kanalanordnung behufs Vorwärmung der Verbrennungsluft von Koksöfen durch deren Abgase nach E. Festner u. G. Hoffmann (D. R. P. Nr. 67 395) wurde bereits beschrieben (J. 1892. 18).

Verkohlung oder trockene Destillation von Brennstoffen, bituminösen Schiefern u. dgl. Nach R. Jürgensen (D. R. P. Nr. 66 514) sollen die Stoffe in dem Verkohlungsraum erst bei 60 bis 70° getrocknet, dann vorgewärmt, dann geschwelt und schliesslich gegart werden [1]).

Schachtofen zum ununterbrochenen Verkoken von E. Stauber (D. R. P. Nr. 67 189) [2]).

Koksverladevorrichtung von R. de Soldenhof (D. R. P. Nr. 67 794) und F. J. Collin (D. R. P. Nr. 67 905).

Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte. C. Dreyfus [3]) empfiehlt die Einführung der Semet-Solvay-Ofen in England [4]).

Herstellung von Koks in Semet-Solvay-Ofen. J. D. Pennock [5]) berichtet über die Verkokung von 12 Kohlensorten. Die erhaltenen Koks enthielten fast denselben procentischen Schwefelgehalt, wie die verwendeten Kohlen. Von dem Stickstoff wurden 11 bis 21 Proc. im Destillat gefunden und wenn vorher 2 Proc. Kalk zugesetzt waren 17 bis 30 Proc.

## Ozokerit, Paraffin.

Ceresinfabrikation bespricht E. v. Boyen [6]). Der wesentlichste Vorzug des Ceresins ist seine Plasticität, welche durch die chemische Behandlung des Erdwachses vermindert wird. Alle Versuche dem Erdwachs seine Färbung und den Geruch zu nehmen, ohne die Plasticität zu beeinträchtigen, sind bis jetzt fehlgeschlagen, so dass thatsächlich nur das Schwefelsäureverfahren praktisch zur Anwendung kommt. Die Schwefelsäure zerstört aber einen Theil der Kohlenwasserstoffe, welche die Plasticität bedingen. Ist nun ein Ceresin durch wiederholte Behandlung mit Säure vollständig entfärbt worden, so wird dasselbe selbst von rauchender Schwefelsäure nicht mehr merkbar angegriffen. Bei stärkerem Erhitzen verdampft Säure und Ceresin zugleich, von einem Verkohlen, wie es bei der Einwirkung der Säure auf Erdwachs statt-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *113.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *177.
3) Journ. of Gaslight. 61 S. 16.
4) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)
5) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 135.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 414 u. 583.

findet, ist keine Rede mehr. Ein solches „indifferente Ceresin" ist in geschmolzenem Zustand wasserhell, hart und spröder als anderes Ceresin, schmilzt über 75°, oft sogar über 80°, ist noch unempfindlicher als Paraffin gegen chemische Mittel, aber nicht krystallinisch wie das letztere. Mischt man geschmolzenes Erdwachs bei 80° mit concentrirter Schwefelsäure, so findet eine mässige Einwirkung statt. Es entweicht bei schwacher Casentwicklung wenig Schwefligsäure, die braune Masse färbt sich dunkel bis schwarz und bleibt in der Ruhe homogen. Eine Trennung in zwei Schichten, wie sie so leicht nach der Mischung der Mineralöle mit Schwefelsäure in der Ruhe vor sich geht, findet beim Erdwachs augenscheinlich nicht statt. Wäscht man das Produkt mit heissem Wasser oder mit Dampf, so bilden sich graue Emulsionen, aus welchen man nur unter grossen Verlusten und Umständlichkeiten ein schlecht entfärbtes Ceresin gewinnen kann. Erhöht man bei der Einwirkung der Schwefelsäure die Temperatur auf 120°, so findet unter schwachem Schäumen eine etwas stärkere Entwicklung von Schwefligsäure statt. Die Masse setzt in der Ruhe zähe, schleimige, schwarze Massen ab, welche beim Erkalten fester werden, asphaltartige Eigenschaften zeigen und stark sauer reagiren. Mit Wasser gewaschen, bildet auch dieses Ceresin graue Emulsionen, die ebenso schlecht zu regeneriren sind, wie bei der vorhin erwähnten Einwirkung. Löst man das Erdwachs in der gleichen oder doppelten Menge Benzin und behandelt bei 50° mit Säure, so wird das Resultat ebenfalls nicht besser. Wenn man aber in einer offenen Schale auf 100° erwärmt, unter langsamem Umrühren mit einem Spatel nicht weniger als 18 Proc. Schwefelsäure von 66° B. hinzugibt und nun bei eingehängtem Thermometer langsam erhitzt, so hat sich schon bei 130° die Masse vollständig schwarz gefärbt, es findet ein merkliches Schäumen statt, während viel Schwefligsäure und Wasser entweicht. Zwischen 140 bis 150° nehmen die beiden letzten Erscheinungen mehr und mehr zu, und man spürt beim Rühren am Boden einen reichlichen Absatz zäher, schleimiger Massen. Durch fortgesetztes Rühren und Erhitzen auf 160 bis 165° nimmt die zähe Substanz, „Säureasphalt", einen immer festeren Charakter an, sie wird erst flockig, dann krümelig und endlich, nachdem die Entwicklung der schwefligen Säure nachzulassen beginnt, hartkörnig, sandig. — Während dieses Stadiums findet bei dem Erdwachs die Erscheinung statt, in welcher der Gipfelpunkt des Säurungsprocesses liegt, die sogenannte „T r e n n u n g". Während das Säurungsgut unterhalb 160° schmutzig braun oder dunkel gefärbt ist, findet nach Erreichung desselben eine Scheidung der unangegriffenen, reinen Kohlenwasserstoffe, des Ceresins, vom schwarzen, sich leicht zu Boden absetzenden Säureasphalt statt. Dieser Unterschied tritt am deutlichsten hervor, wenn man einen Tropfen des Säurungsgutes unterhalb 160° und einen solchen oberhalb desselben nebeneinander auf eine Glasplatte fallen lässt. Der Tropfen des ungetrennten Gutes sieht dann schmutzig braun, oder braunschwarz und undurchsichtig aus, der des getrennten dagegen durchsichtig, grün bis blaugrün, während kleine schwarze

Asphaltkörner sich deutlich darin unterscheiden lassen. Diese Trennung richtig zu bewerkstelligen, ist die Hauptaufgabe bei der Ceresinfabrikation und erfordert Erfahrung und Aufmerksamkeit. Man kann für das Gelingen des Säurungsprocesses niemals einen Fehler begehen, wenn man die Temperatur zu langsam, wohl aber, wenn man sie zu schnell steigert. — Betrachten wir nun den chemischen Vorgang der Einwirkung der Schwefelsäure auf Erdwachs bei erhöhter Temperatur, so finden wir, dass die Säure nach der innigen Mischung sich mit gewissen Körpern des Erdwachses beladet und den sogenannten Säureasphalt bildet, der bei dem Beginn der Operation gleichmässig in dem Säurungsgut vertheilt ist, sich dann durch Erhöhung der Temperatur und durch das Rühren unter Abgabe von Wasser und Gasen zusammenklumpt und zu Boden fällt. Erhitzt man das Säurungsgut schnell über 165°, ohne bei diesem Grad stehen zu bleiben, so bleibt den Asphalttheilchen keine Zeit zum Zusammenklumpen übrig, es bleibt dann ein Theil derselben gleichmässig im Ceresin vertheilt, welcher demselben mit einer solchen Zähigkeit anhaftet, dass zur vollständigen Reinigung grosse Umständlichkeiten und ein Mehrverbrauch an Reinigungspulver nicht zu vermeiden sind. Die Trennung ist dann in einem solchen Fall „verpasst“ worden. Eine ebenso wichtige Rolle wie die Temperatur spielt der Anhydridgehalt der Schwefelsäure bei der Erdwachsraffinirung. — Je mehr Anhydrid in einer Säure enthalten ist, desto grösser ist ihre entfärbende Kraft, desto grösser werden aber auch die Verluste an Ceresin. Letztere kommen freilich wenig in Betracht, wenn es sich darum handelt, indifferentes Ceresin zu erzeugen, doch wird dieses in der Praxis nur in den seltensten Fällen geschehen. Es verbietet sich die Anwendung einer Säure von zu hohem Anhydridgehalt aber noch aus anderen Gründen. Denn, abgesehen davon, dass eine solche Säure für die Praxis zu kostspielig ist, um mit derselben rationell arbeiten zu können, verhindert sie in ähnlicher Weise, wie es durch zu schnelle Steigerung der Temperatur geschieht, die Trennung. In der Praxis spricht man von einem „Versulzen“ der Masse. Das mit einer Säure von 83 und mehr Procent Anhydrid behandelte Erdwachs gesteht, sobald sich die Temperatur dem kritischen Grade (160°) nähert, plötzlich zu einer dicken sulzartigen Masse, welche zwar mit Erhöhung der Temperatur meistens „fällt“, sich dann aber noch schlechter als zu schnell erhitztes Säurungsgut trennt. Ein derartig versulztes Material lässt sich selbst durch einen grossen Aufwand an Reinigungspulver nicht zur Trennung bewegen und sich weder pressen noch filtriren. — Hat man nun bei Einhaltung der gegebenen Bedingungen die Trennung eines Säurungsguts erreicht, so bleibt noch nothwendig, die in demselben vorhandene Säure zu vertreiben. Dieses geschieht dadurch, dass man die Temperatur unter langsamem Rühren allmählich auf 175 bis 180° steigert und den Reactionsprocess erst dann als beendet ansieht, wenn die der Masse entweichenden Gase den scharfen, stechenden Geruch nach schwefliger Säure verloren haben. Der Ruhe überlassen, fällt dann der körnige Asphalt zu Boden, während

das Ceresin auf der Oberfläche des Gefässes wohl einen braunen Stich haben darf, in dünnen Schichten jedoch durchsichtig sein muss. Diesen braunen Stich dem Ceresin zu nehmen und dasselbe so weit vorzubereiten, dass es sich leicht und schnell pressen und filtriren lässt, sind Aufgaben, welche an die Behandlung mit Reinigungspulver gestellt werden müssen. — Nun beruht bekanntermaassen die Wirkung eines Entfärbers, sei derselbe aus Thon, Knochenkohle, Blutlaugensalzrückständen u. s. w. dargestellt, bei einem neutralen, nicht zuvor mit Säure behandelten Kohlenwasserstoff, wie z. B. beim gepressten Paraffin allein auf Flächenanziehung. Bei dem zuvor mit Säure behandelten Ceresin bedarf es dagegen zunächst einer Substanz, welche die letzten Reste der sauren Stoffe, seien dieselben Oxydationsstufen des Schwefels oder organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure u. a. neutralisirt. Erst das neutralisirte Ceresin kann dann einer ähnlichen Entfärbung unterzogen werden, wie sie bei dem Paraffin stattfindet. Man hat sich eifrig bemüht, ein Mittel ausfindig zu machen, welches das Entsäuern besser bewirken sollte als das allgemein übliche Pulver der Blutlaugenrückstände, oder doch wenigstens billiger zu beschaffen wäre als letzteres, doch sind diese Bemühungen bis jetzt alle gescheitert, und man hat sich immer wieder von neuem überzeugen müssen, dass kein anderes Mittel weder an Wirkung, an Billigkeit, noch bezüglich der Ausbeute an Ceresin dem erstgenannten vorzuziehen wäre. In welcher Weise hier die neutralisirende Wirkung vor sich geht, ist bis jetzt mit Sicherheit nicht festgestellt worden. Man weiss nur aus einer grossen Anzahl von Versuchen, dass gerade wie bei der mechanischen Wirkung Feinheitsgrad und Porosität des Materials Haupterfordernisse sind. Ferner ist unbedingt nothwendig, dass das Entsäurungspulver in feinster Form vertheilten Kohlenstoff besitze, wie man es erhält, wenn man das Material mit einer kohlenstoffreichen Substanz imprägnirt und dann unter Luftabschluss stark glüht. Ein derartiges Produkt wird von verschiedenen Fabriken meistens unter Benutzung von Abfallstoffen billig dargestellt. Der Wirkungswerth der im Handel erscheinenden Entsäurer ist recht verschieden, und die Hoffnung nicht ungerechtfertigt, dass sich derselbe erhöhen liesse. Es ist eine bekannte Thatsache, dass manche Entfärber besser auf Paraffin einwirken, wenn sie vorher getrocknet, oder sogar geglüht worden waren. Sowohl bei der Entsäurung als Entfärbung findet beim Ceresin gerade das Gegentheil statt; das geglühte Reinigungspulver wirkt schlechter als das luftfeuchte auf diese Kohlenwasserstoffe ein; Hygroskopicität des Pulvers ist daher ebenfalls von grösster Bedeutung. Ein gutes Reinigungspulver muss beim Eintragen in das über 100° erwärmte Ceresin unter Entweichung von Wasserdampf kräftig schäumen. — Ist nun das gesäuerte Ceresin neutralisirt worden, so wird es in ähnlicher Weise wie das Paraffin entfärbt. Die Einwirkung des Entfärbers ist hier wie bei dem Paraffin eine mechanische, nur zeigt sich, dass nicht alle Entfärber, welche sich für Paraffin eignen, sich auf Ceresin vortheilhaft anwenden lassen. Thon

in geglühtem oder ungeglühtem Zustand wirkt z. B. auf Ceresin durchaus nicht entfärbend. Dagegen entfärben sehr kohlenstoffreiche Materialien wie Blutkohle und dergleichen das Ceresin am kräftigsten.

Obwohl wir in der starken Säure ein äusserst kräftiges Mittel haben, welches im Verein mit Entsäurungs- und Entfärbungspulver nach einmaliger Behandlung aus dem braunschwarzen Erdwachs ein Produkt liefert, welches mit dem Rohstoff kaum mehr zu vergleichen ist, so ist es bis jetzt niemals gelungen, durch die einmalige Behandlung, und mag man noch so viel Säure anwenden, ein wasserhelles Ceresin zu erzeugen; ja selbst ein Ceresin, welches im geschmolzenen Zustand die Farbe des Weissweines besitzt, kann durch einmalige Raffinirung nur aus aussergewöhnlich schönem Rohstoff erzeugt werden. Der Grund hierzu izt darin zu finden, dass der gebildete Säureasphalt, welcher 25 bis 30 Proc. beträgt, jede weitere Einwirkung der von neuem zugegebenen Säure auf den Stoff verhindert. Die Säure reagirt schliesslich leichter mit dem Asphalt als mit dem Ceresin und verdampft bei höherer Temperatur. Handelt es sich also in der Fabrikation um Erzeugung weissen Ceresins, so muss der ersten Behandlung die zweite folgen. In der Praxis hat es sich als das Rationellste ergeben, aus dem Rohwachs zunächst durch einmalige Raffinirung ein gelbes, sogen. „naturgelbes Ceresin" darzustellen. Dieser Stoff bildet dann das Ausgangsmaterial zur Darstellung des weissen Ceresins. Für die erste Raffinirung ist es vortheilhaft, keine zu starke Säure in Anwendung zu bringen. Hat man eine Säure von etwa 78 Proc. Anhydrid, so braucht man je nach Qualität des Rohstoffes und des beabsichtigten gelben Tones des naturgelben Ceresins etwa 18 bis 20 Proc. dieser Säure, zur Neutralisirung 5 bis 6 Proc. eines guten Entsäurungs- und 1 bis 2 Proc. eines guten Entfärbungspulvers, Zahlen, welche in ziemlich engen Grenzen liegen. Für die zweite Raffinirung ist es vortheilhaft, etwas stärkere Säure, etwa von 81 Proc. Anhydrid in Anwendung zu bringen. Zur Entsäurung genügen in der Regel 3 Proc., zur Schönung 2 Proc. Pulver. Wenn es auch vorkommt, dass ein geübtes Auge die Wirkung des dritten, manchmal sogar des vierten Procentes Entfärbungspulvers wahrzunehmen im Stande ist, so erscheint es dennoch als unvortheilhaft, mehr als 2 Proc. Pulver zum Entfärben in Anwendung zu bringen, weil Wirkung und Kostenpunkt in ungleichem Verhältniss stehen. 2 Proc. des in Anwendung kommenden Entfärbungspulvers sollte daher niemals überschritten werden, besonders wenn man berücksichtigt, dass, je mehr Pulver in Anwendung kommt, desto mehr Ceresin von demselben absorbirt wird, welches erst durch die Extraction wiedergewonnen werden kann. — Anders steht es mit dem Entsäurungspulver, von welchem man so viel hinzuzugeben benöthigt ist, bis die absolute Trennung des Ceresins erreicht wurde, welche sich durch schnelles Filtriren des reinen und blanken Ceresins durch ein Papierfilter zu erkennen gibt. Bei der ersten Raffinirung wird sich dieses im Allgemeinen mit 5 bis 6 Proc., bei der zweiten in der Regel schon mit 3 Proc. Entsäurungspulver er-

reichen lassen. Sollte trotzdem die Filtration schlecht von statten gehen, die Entsäurung also nicht genügend durchgeführt worden sein, so ist man genöthigt, beim gelben Ceresin ein siebentes und achtes, beim weissen ein viertes, oder sogar ein fünftes Procent Entsäurungspulver hinzuzugeben, da es jetzt nicht mehr möglich ist, den Stoff auf eine andere Weise zu corrigiren. Die Filtrationsprobe ist die einzig maassgebende für die Beurtheilung der Operation, denn nur sie kann lehren, ob die letztere richtig oder fehlerhaft gehandhabt worden war. — Die Ceresinfabrikation ist somit, abgesehen von einigen Kunstgriffen, die lediglich auf Erfahrung beruhen, in chemischer Beziehung ausserordentlich einfach. Die ganze chemische Operation besteht in der richtigen Behandlung des Erdwachses mit Schwefelsäure und der darauf folgenden mit Reinigungspulver. — Die für die chemische Behandlung gebräuchlichen Apparate bestehen in Fabriken, wo die Mischung der Chemikalien noch mit der Hand vorgenommen wird, aus offenen eisernen Kesseln, die sich von oben nach unten verjüngen. Dieselben pflegen vielfach aus starkem Kesselblech mit aufgenietetem, verstärktem Boden hergestellt zu sein. Anfangs hatte man gusseiserne Kessel gewählt, kam aber sehr bald davon ab, weil dieselben leicht Risse bekamen und dann nicht mehr reparaturfähig waren. Bei den schmiedeisernen Kesseln ist das Springen des Materials ausgeschlossen, es macht sich aber bei denselben ein ebenso grosser Uebelstand bemerkbar, der in der mangelhaften Dichtung der Nieten liegt. Selbst bei solide gearbeiteten Kesseln ist es nicht zu vermeiden, dass sich durch die starke Dehnung der Eisenflächen die Nieten lockern, und meistens wenn der Kessel in die grösste Hitze kommt, Ceresin in die Feuerung rinnt. Mögen sich die gusseisernen Kessel der früheren Zeit, weil man voraussichtlich bei deren Darstellung damals noch nicht genügende Erfahrung zur Erzielung eines geeigneten Gusses besass, nicht bewährt haben, das heutige Material leistet jedenfalls die gewünschte Garantie für Dauerhaftigkeit. In der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie benutzt man heute zur Destillation ausschliesslich gusseiserne Blasen, die fast täglich beschickt und deren Böden bis zur Rothglut erhitzt werden. Selbst das harte Abstossen des Kokses beim Reinigen der Blasen verhindert nicht, dass dieselben oft jahrelang im Feuer stehen. Zur Ceresindarstellung ist aber eine bei weitem geringere Hitze als zur Destillation des Braunkohlentheers erforderlich. — Aehnlich veraltet ist oft die Einmauerung der Kessel, deren Böden von der directen Flamme umspült werden, wodurch die Kesselböden stark zu leiden haben. — Die für den Handbetrieb üblichen Kessel, welche höchstens 3000 Kilogrm. Erdwachs fassen dürfen, sind oben offen und mit einem Mauerkranz versehen. Dieselben dürfen nur so weit angefüllt werden, dass bei starkem Schäumen dem Erdwachs ein Steigungsraum von mindestens 0,5 Meter bleibt. Ueber der Oeffnung des Kessels befindet sich ein Schirm aus Eisenblech, an dessen Rand ein Mantel aus starkem Gewebe herunterhängt und die Oeffnung desselben allseitig schliesst. Ueber dem Schirm ist ein durch

Klappenventil absperrbares, 20 Centim. weites Abzugsrohr angebracht, welches in ein grosses Sammelrohr mündet. Letzteres hat den Zweck, die Abzugsgase sämmtlicher Säurekessel in sich aufzunehmen und fortzuführen. Sein Durchmesser richtet sich nach der Anzahl der Kessel und ist möglichst gross zu wählen. Derartige Säurerohre sind stets so tief anzubringen, dass die Rohrstutzen, welche aus den Schirmen führen, abwärts in dieselben hineinfallen müssen, damit das gesammelte Condensationswasser nicht in den Kessel zurückfliessen kann. Bei einem Gang oder einer „Charge", worunter man die Operationen vom Einsetzen einer bestimmten Quantität Erdwachses bis zum Abführen des daraus dargestellten Ceresins versteht, dauert die chemische Behandlung drei Arbeitsschichten für die einmalige Raffinirung. Jede weitere Raffinirung, welche in gleicher Weise vor sich geht, erfordert wiederum drei Arbeitsschichten.

Während der ersten Schicht wird das Erdwachs in die Kessel gebracht, welche zu gleicher Zeit angeheizt werden. Das Einschmelzen geht schnell vor sich, wobei nicht unerhebliche Mengen Wasserdampf entweichen, die starkes Aufschäumen verursachen. Man mässigt das Feuer, um dem Uebersteigen des Erdwachses vorzubeugen. Nachdem das Erdwachs in 4 bis 6 Stunden wasserfrei geworden, deckt man die Kessel mit einem Holzdeckel zu, zieht das Feuer vor und schliesst die Feuerungsthür, um die Abkühlung der Kessel nach Möglichkeit zu beschränken. Am nächsten Arbeitstage werden die Kessel auf 115 bis 120° geheizt, mit Mänteln verhängt und es folgt nun das Zugeben der Schwefelsäure. Dieses geschieht, indem man die für jeden Kessel erforderliche abgewogene Menge, beispielsweise 18 Proc. einer Säure von 78 Proc. Anhydrid, in etwa 3 Centim. dickem Strahle in die Kessel einfliessen lässt. Bei kleinen Anlagen wird es ohne Bedeutung sein, ob die Säure durch Handarbeit oder durch besondere Hülfsvorrichtungen in die Kessel gegeben wird. Bei grösseren Fabriken wird man jedoch Rücksicht zu nehmen haben, dass auch in dieser Beziehung möglichste Vereinfachung stattfindet. Man bringt daher einen als Drucktopf (Montejus) dienenden eisernen Kessel in den Boden, verbindet denselben mit einer eisernen Rohrleitung, welche zu den einzelnen Ceresinkesseln führt. Auf dem oberen Rand der Kessel zieht sich der Länge nach durch das Säurehaus ein kleiner Schienenweg, auf dem ein kleiner Wagen mit bleiernem Messgefäss an jeden Kessel herangeschoben werden kann. Das Messgefäss ist mit einem Bleideckel, in welchem für den Einfluss der Säure ein kleiner Trichter steckt, zugedeckt und besitzt ein seitliches Standglas mit einer Scale, welche den Inhalt des Gefässes für Schwefelsäure anzeigt, und auf der 2 Kilogrm. Säure noch deutlich abgelesen werden können. Will man nun einen Kessel mit Säure beschicken, so schiebt man Wagen mit Messgefäss an den gewünschten Platz, so dass der Stutzen der Säureleitung gerade über dem Trichter steht, stellt den mit Säure gefüllten Drucktopf durch Einpumpen von Luft unter schwachen Druck, öffnet vorsichtig den am Stutzen befind-

lichen Hahn, lässt das Messgefäss bis zum Nullpunkt mit Säure anlaufen und schliesst den Hahn der Leitung. Durch Oeffnen eines am Boden des Messgefässes sich befindenden Hahnes lässt man nun die bestimmte Menge Säure in den Ceresinkessel fliessen und schliesst darauf den Zulauf. Dann rückt man mit dem Messwagen an den nächsten Kessel heran und wiederholt die gleiche Operation von neuem. Hat man zwei oder mehrere Messwagen zur Verfügung, so geht das Säuregeben, welches durch einen Mann geschehen kann, noch schneller vor sich. — Während dieser Thätigkeit rührt an jedem Kessel ein Arbeiter mit einer eisernen Stange, an deren unterem Ende sich ein kleines Krückeisen befindet, die Masse durcheinander. Die dadurch verursachte verhältnissmässig geringfügige Bewegung genügt vollständig zur Mischung der Stoffe, weil die Säure bei der hohen Temperatur sogleich in Reaction mit dem Erdwachs tritt und sich nicht mehr am Boden des Kessels absetzen kann. Sogleich nach Zusatz der Schwefelsäure findet eine reichliche Entwicklung schwefliger Säure statt, welche vermittels geeigneter Abzugsvorrichtungen durch das Säurerohr fortgeschafft werden muss. Wurde die Säure um 8 Uhr Vormittags zugesetzt, so steigert man die Temperatur so langsam, dass man um 10 Uhr etwa 140° erreicht hat. Es beginnt nun die stärkste Ausscheidung des Säureasphalts, daher wird zur Freihaltung des Bodens und zur Verhinderung dessen Erglühens ein zweiter Mann zur Verstärkung der Rührarbeit nothwendig. Das Erglühen des Bodens zieht einen doppelten Uebelstand nach sich, nämlich dadurch, dass ein Theil des Wachses auf der erglühten Eisenfläche verbrennt, und ein durch die Krücke an die Oberfläche gebrachtes glühendes Stück Asphalt sofort Feuer fängt und sehr leicht einen Brand verursachen kann. Um 12 Uhr muss die Temperatur auf 160 bis 165° gebracht worden sein. Der Asphalt wird nun feinkörniger, die Rührarbeit leichter, so dass der zweite Mann ausser Thätigkeit treten kann. Um diese Zeit macht sich bereits die Trennung des Ceresins vom Asphalt bemerkbar. Man hält diese Temperatur bis 3 Uhr Nachmittags ein, steigert sie dann auf 170 bis 175° und rührt mit einer Krücke bis 6 Uhr Abends fort. Dann nimmt man die Mäntel ab und lässt die Kessel über Nacht offen stehen, um die letzten Säurereste ausdampfen zu lassen. — Das Rühren der gesäuerten Masse durch Handarbeit ist eine widerwärtige Arbeit bei der Ceresinfabrikation, denn der Abzug der Säure aus den mit Mänteln verhängten Kesseln bleibt unvollkommen. — Am dritten Operationstage wird der Kesselinhalt mit der Krücke aufgerührt und die über Nacht gesunkene Temperatur auf 115° gebracht. Man schreitet dann zur Behandlung mit Entsäurungspulver, welches, beispielsweise 6 Proc. betragend, in die offenen Kessel in Posten von 5 bis 10 Kilogrm. eingetragen und mit einer Krücke verrührt wird. Dabei findet starkes Aufschäumen statt, und man hat zur Vermeidung des Uebersteigens Sorge zu tragen, dass nicht zu viel Pulver auf einmal zugegeben wird. Sobald das Schäumen nachlässt, erhöht man langsam die Temperatur auf 130°. Bei richtiger Arbeit ist die Behandlung mit Entsäurungspulver in etwa

3 Stunden beendet. Man schöpft dann Proben von 500 Grm. aus den Kesseln und prüft sie auf ihre Filtrationsgeschwindigkeit. Die Operation ist als gelungen zu betrachten, wenn das flüssige Ceresin nach Trennung des ersten dunklen Durchlaufs ziemlich gleichmässig von Anfang zu Ende durch ein mit Dampf geheiztes Faltenfilter hindurchläuft, eine reine gelbe Farbe und keinen dumpfen oder bräunlichen Stich mehr zeigt. Man trägt nun 2 Proc. Entfärbungspulver unter fortwährendem Umkrücken in den Kessel ein und macht, nachdem das Schäumen beendet und das Pulver gut durchgerührt ist, was in der Regel 1 bis 2 Stunden dauert, die Filtrationsprobe. Das erkaltete Ceresinmuster darf, wenn richtig gearbeitet worden ist, vom Standardmuster nicht zu unterscheiden sein. Als eines der besten bekannten Entsäurungspulver ist das von Hochstetter & Co. in Brünn, als gutes Entfärbungspulver das aus Blutkohle erzeugte Glasgower Pulver zu empfehlen. — Die chemische Behandlung des Erdwachses hat somit ihren Abschluss erreicht; die Waare ist nun pressfertig und kann, falls man sie sofort verarbeiten will, sogleich zur Presse geschafft werden; im anderen Falle deckt man die Kessel, nachdem man das Feuer vorgezogen, Feuerthür und Schieber geschlossen hat, mit Holzdeckeln zu, um die Waare vor Abkühlung zu schützen. Bei der Handübertragung wird die Ceresinmasse mit langgestielten Schöpfkellen aus den Kesseln in grosse Kübel, die ebenso gut von Holz als aus Eisen sein können, geschöpft, und diese entweder auf kleinen Wagen oder durch Uebertragen zur Presse geschafft. — In neueren Fabriken verwendet man geschlossene Apparate mit Rührwerk. Boyen verwendete eine stehende Welle, welche in der Mitte des Bodens eines etwa 2000 Kilogrm. Ceresin fassenden Probekessels gelagert und durch dessen aufgeschraubten Deckel geführt wurde. An dieser Welle angebracht, schleifte auf dem Boden eine Vorrichtung, deren in gleichen Abständen von einander senkrecht zum Boden stehende Messer so angebracht waren, dass bei einer ganzen Umdrehung der Welle die Bodenfläche durch diese vollständig bestrichen wurde. Mittels kleiner Spiralen, welche mit den Messern in Verbindung standen, konnte durch Anziehen der Schrauben ein gewisser Druck der Messer auf die Bodenfläche des Kessels bewirkt werden. An der Welle über dem Deckel befand sich ein angeschraubtes Armkreuz, um die Drehung der Welle und die Freihaltung des Bodens für den Versuch mit der Hand zu bewerkstelligen. Die Welle, gleichzeitig zur Luftzuführung dienend, bestand aus einem 65 Millim. starken Gasrohr, welches oberhalb des Armkreuzes in ein feststehendes, zur Luftpumpe führendes Windrohr nach Art der Holländer gasdicht gesteckt war, sich aber in demselben drehen konnte. Der Austritt der Pressluft in die Masse geschah am unteren Ende der Welle durch eine flaschenartige Erweiterung mit 65 Millim. weiten Löchern, auf dessen unterer Seite der im Kesselboden gelagerte Zapfen eingeschraubt worden war. Die Luft konnte dadurch während der Drehung der Welle ungehindert durch die Masse treten. Der Deckel des Apparates wurde mit einem in die Masse tauchenden Thermometer,

mit Zufluss für die Schwefelsäure, Abzugsrohr und Sperrventil für die austretenden Gase und einem verschliessbaren Mannloch versehen. — Um einmal raffinirte naturgelbe Waare in weisses Ceresin überzuführen, wurde der Apparat durch das Mannloch mit 1500 Kilogrm. naturgelbem Ceresin unter Berücksichtigung eines genügenden Steigeraums angefüllt. Die Luftpumpe, deren Druck vor Schluss des Mannloches geregelt war, trat sodann in Thätigkeit, und es begann die Zugabe der Säure durch den dafür bestimmten Säurezufluss. Letzterer war in der Weise angebracht worden, dass durch eine 50 Millim. starke Bohrung des Deckels ein eiserner Trichter geführt wurde, dessen Stiel genügend lang war, um noch einige Centimeter in die Masse zu tauchen. Der Trichter war durch Flantsch mit dem Deckel dicht verschraubt. Durch diesen Fülltrichter gab man nun 16 Proc. einer Säure von 81 Proc. Anhydrid. Dann wurde unter Einhaltung der gleichen Mischstärke und unter der üblichen Temperatursteigerung bis 6 Uhr Abends fortgemischt. Bei der stärksten Asphaltbildung musste die Welle alle 5 Minuten, später nur alle 10 bis 20 Minuten einmal herumgedreht werden. Selbst eine mit 26 Proc. Säure des erwähnten Anhydridgehaltes gearbeitete Masse erwies sich in 10 Stunden als genügend säurefrei. Gleichzeitig stellte sich heraus, dass das Mischen mit Pressluft nur so lange erforderlich war, bis die Asphaltbildung ihr Ende erreicht hatte. Dieses war vom Zusatz der Säure an gerechnet in 4 bis 5 Stunden der Fall. Um 1 Uhr Mittags konnte die Luft abgestellt werden. Aber auch ein für die Praxis wichtiges Kennzeichen bezüglich der Beendigung der Operation gab sich bei der Arbeit im Apparat sehr bald in Form eines eigenthümlichen Geräusches zu erkennen. Es bildete sich nämlich durch das Dampfgebläse im Abzugsrohr gegen Ende der Arbeit im Apparat ein schwaches Vacuum, welches beim Zurückfallen der letzten Condensationswassertropfen in die heisse Masse dieses Knattern bewirkte. Völlige Gewissheit darüber, ob die Masse zum Schluss vollständig entsäuert worden war, erhielt man dadurch, dass man den Apparat dicht abschloss und mit einer Luftsaugepumpe in Verbindung brachte. Liess sich dann in wenigen Minuten ein Vacuum von mindestens 400 Millim. herstellen, so war die Behandlung mit Säure als beendet und gelungen zu betrachten. — Die Behandlung mit Pulver geschah bei offenem Mannloch. Die Luft wurde angestellt, das Pulver langsam eingestreut, und die Temperatur von 115° auf 130° allmählich gesteigert. Die Arbeit verlief normal.

Die Trennung des Asphalts und Pulvers vom Ceresin geschieht durch die Pressen. Die Form derselben ist die der liegenden hydraulischen Warmpressen, Apparate mit 30 und mehr beweglichen, 500 und 800 Millim. grossen schmiedeisernen Platten, welche durch Dampf erwärmt werden können. Zwischen je 2 Platten werden die aus starkem Wollstoff hergestellten Presssäcke eingehängt und sobald die ganze Presse erwärmt worden ist, mit dem Pressgut angefüllt. Dazu wird bei ältern Fabrikseinrichtungen die breiige schwarze Ceresinmasse mit einer Kelle

aus den Behältern in kleinere Handkübel geschöpft und diese in die einzelnen Presssäcke entleert. Das Cerèsin filtrirt sogleich nach der Füllung ununterbrochen durch die Presssäcke und fliesst durch eine Sammelrinne in die in der Erde liegenden eisernen Drucktöpfe. Die Presssäcke werden dann in demselben Maasse, als Ceresin durchfiltrirt ist, mit neuer Masse nachgefüllt, bis die Verminderung ihres Volumens nicht mehr wahrzunehmen ist. Dann werden sie oben eingeschlagen, die Presse angetrieben, um das noch in der Masse enthaltene Ceresin bei einem Druck von 200 Atm. auszupressen. Ist dieser Druck erreicht worden, so wird die Druckleitung gesperrt; die Presse bleibt so lange geschlossen, bis die letzten Ceresinreste abgetropft sind. Beim Oeffnen der Presse und Ausleeren der Säcke müssen sich die ganzen Asphaltkuchen leicht herausschütteln und zwischen den Fingern feinpulverig zerreiben lassen, ohne dass Klumpen oder Stücke hinterbleiben, wenn die Arbeit richtig durchgeführt worden ist. Die Säcke werden dann wieder eingehängt und von Neuem mit Masse angefüllt. — Die zur Aufnahme der von dem Säurehaus kommenden Massen dienenden Behälter sind zweckmässig so gross zu bemessen, dass auf einmal 2 Kessel in einen derselben entleert werden können; sie sollen annähernd so hoch wie breit sein und einen etwas kegelförmigen Boden mit Abflusshahn besitzen. Zum Warmhalten der Masse genügt eine am Boden befindliche Dampfschlange. Bei der Aufstellung der Behälter ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie hoch und nahe genug an den Pressen zu stehen kommen, damit das Abziehen der Masse in Kübel und das Einfüllen in die Säcke einer Presse von einem oder höchstens zwei Arbeitern vorgenommen werden kann. Ist die ungepresste Masse 24 Stunden und länger in den Behältern stehen geblieben, so hat sich besonders bei zweimal raffinirter Waare das weisse Ceresin oft so gut vom Pulver getrennt, dass nur das erste Viertel der Masse gepresst zu werden braucht, während das darüber stehende Ceresin sogleich in die Filterpressen kommen kann. Zu diesem Zweck verbindet man den Abflusshahn mit einem kurzen Schlauch oder Rohrstück und lässt das Ceresin in den Drucktopf fliessen. — Selbst bei einer kleinen Fabrikanlage wird man mindestens 2 hydraulische Warmpressen oder eine Doppelpresse und 6 Behälter in dem Pressraum aufstellen müssen. 2 Pressen sind deshalb in jedem Falle nothwendig, weil man die gelbe von der weissen Waare getrennt halten muss, um die lästige Reinigung zu vermeiden, die vor dem Uebergehen von der dunkleren zur helleren Waare beim Gebrauch ein und derselben Presse auf das Peinlichste durchgeführt werden müsste. Aus demselben Grunde müssen auch 2 getrennte Rohrleitungen vorhanden sein, eine für gelbe, die andere für weisse Waare. Mitten durch den Pressraum ist eine kleine Eisenbahn geführt, auf welcher in Handwagen der zur Extraction gelangende Pressrückstand, welcher bei gelber Waare etwa 35 Proc., bei weisser dagegen etwa 15 Proc. von der Masse beträgt, befördert wird. In der Regel genügt es, die Rückstände der gelben von denen der weissen Waare getrennt zu halten; einen Unterschied zwischen den ver-

schiedenen Marken der weissen Waare zu machen, ist unzweckmässig. — Der an den Pressraum angrenzende Raum ist für die Aufstellung der Filterpressen oder gleichem Zwecke dienender Apparate bestimmt. Dieselben stehen zu ebener Erde oder auf einem niedrigen Podium, während die Behälter zur Aufnahme des gepressten Ceresins stets höher gestellt sind. Auch hier ist wiederum die weisse von der gelben Waare zu trennen, am besten durch eine Mauer oder Zwischenwand. Die Decke, auf welcher diese Hochbehälter zu stehen kommen, stellt man durch quer übereinander gelegte, eiserne Traversen dar, deren parallele Felder mit starken Brettern ausgelegt werden. Benöthigt man in dem Pressraum 6 Behälter, so werden im Allgemeinen 7 Hochbehälter genügen, und zwar bestimmt man 4 für gelb und 3 für weiss. Die Form der Behälter ist die gleiche wie im Pressraum, auch wird die Erwärmung des Ceresins durch indirecten Schlangendampf bewirkt. Am tiefsten Punkt desselben liegt ein Ablasshahn, welcher mit einem kurzen Stutzen in ein wagerecht unter den dicht nebeneinander gestellten Behältern und ein unter der Decke laufendes Rohr führt. Dasselbe nimmt sämmtliche Ablassstutzen der Behälter in sich auf und führt in einen Abständer nach der Presse. Es hat den Zweck, das Condensationswasser, welches sich nach einiger Zeit zu Boden setzt, fortzuführen. Nun ist es nicht gut möglich, die Waare in der Presse so rein zu bekommen, dass sich bei zwölfstündigem Stehen nicht noch von Neuem schwarze Ausscheidungen am Boden der Hochbehälter ansammelten. Dieselben müssen vor dem Filtriren ebenfalls entfernt werden und durch das Wasserrohr abfliessen. Damit diese meistens klumpigen Massen nicht das Rohr versetzen können, befindet sich am geschlossenen Ende der Leitung ein kleines Dampfgebläse, mit dem man das Rohr zeitweise erhitzen und durchblasen kann. Ausserdem befindet sich jedem Stutzen gegenüber in der Leitung eine Schraube, welche nach Oeffnung das Durchstossen des Wasserhahnes mit einem Draht gestattet, so dass also eine etwaige Verstopfung leicht zu beseitigen ist. Bei den Hochbehältern befinden sich unmittelbar über deren Wassersäcken die Stutzen mit ihren Hähnen, welche in die Ceresinleitung zu den Filterpressen führen. Dieselbe liegt der Länge nach unmittelbar auf der nach oben führenden Dampfleitung. Beide Rohre sind miteinander zusammengeschraubt und mit einem Holzkasten umgeben, welcher der besseren Wärmeleitung wegen mit Eisenspähnen angefüllt ist. Das Ceresinrohr ist auf diese Weise so warm gelegt, dass ein Versetzen desselben ausgeschlossen ist. Im weiteren Lauf biegt es von der Dampfleitung nach unten ab und führt in die Filterpresse. Dieses Stück, bei dem Biegungen nicht zu vermeiden sind, erhält man in der Weise warm, dass man ein Bleirohr von kleinem Querschnitt, welches durch Dampf geheizt wird, spiralförmig herumwindet. Beide Rohre sind gleichfalls in einem mit Eisenspähnen ausgefüllten Holzkasten vereinigt. Auf den Hochbehältern liegt die vom Pressraum führende Ceresinleitung, von welcher sich nach jedem Behälter ein Stutzen mit Hahn abzweigt. Endlich befindet sich

am oberen Ende der Ceresinleitung ein kleiner Probehahn, welcher geöffnet wird, wenn die Leitung durch directen Dampf vorgewärmt werden soll. — Damit die gepresste Waare, welche einer zweiten Raffinirung unterzogen werden soll, und bei der es der Filtration zuvor nicht bedarf, in das Säurehaus zurückgelangen kann, zweigen sich von 2 Hochbehältern, welche auf der für gelbe Waare bestimmten Seite stehen, Leitungen ab, die sich kurz darauf zu einer einzigen vereinigen. Dieselbe führt senkrecht zur Erde und liegt in einem zugedeckten Kanal, umgeben von schlechten Wärmeleitern. Diese Leitung muss nach einer Seite einen gleichmässigen Fall haben und einen Querschnitt von mindestens 65 Millim. besitzen. Am tiefsten Punkt derselben befindet sich ein Hahn, zu dem man durch ein Einsteigeloch gelangen kann. In dem Säurehaus steigt diese Leitung in der Nähe der Säurekessel senkrecht in die Höhe, zieht sich an der Mauer der zur Behandlung auf weisses Ceresin bestimmten Kessel hin und vermittelt durch in die Kessel hineinragende Stutzen mit Hähnen die Füllung derselben. Dieselbe Leitung hat aber auch noch den Zweck, das einmal raffinirte Erdwachs zur Presse zu befördern und steht deshalb in Verbindung mit den hohlen Rührwellen, durch welche sie die Masse empfängt. An beiden Enden der Leitung befinden sich Ventile zur Einströmung directen Dampfes. Soll diese Leitung benutzt werden, so heizt man das betreffende Stück derselben mit Dampf an und öffnet den am tiefsten Punkt befindlichen Hahn, lässt das Dampfwasser abfliessen und schliesst ihn wieder. Für den Fall, dass gepresstes Ceresin zum Säurehaus geschafft werden soll, stellt man durch Regelung der entsprechenden Hähne die alleinige Verbindung des anzufüllenden Säurekessels mit dem die gepresste Waare enthaltenden Hochbehälter her. Das Ceresin fliesst nun in die Säurekessel, weil diese tiefer stehen als die Hochbehälter. Aehnliches findet statt, wenn der behandelte Rohstoff zur Presse befördert werden soll. Dann erwärmt man die Leitung, stellt die betreffende Verbindung vom Apparat zum Behälter der Presse her, stellt den Apparat zunächst auf Druck und lässt dann die Masse durch die Leitung strömen. Nach jedesmaliger Benutzung der Rohrleitung muss dieselbe durch Oeffnen des Hahns am tiefsten Punkt vollständig entleert werden. Da das zuerst durchfliessende Ceresin noch geringe Mengen Dampfwasser enthält, ein Uebelstand, der besonders in sehr kalter Jahreszeit nicht zu vermeiden ist, fängt man die ersten Kübel ab, bevor man die Füllung der Apparate oder Behälter vornimmt. Man braucht also für den Hin- und Rücktransport der gelben Waare nur eine Leitung. Die weisse Waare braucht eine Leitung für sich allein, welche neben der „gelben Leitung" liegt und in gleicher Weise wie diese wirkt.

Die Filtration auf Gestellen, welche durch heisses Wasser oder Dampf erwärmt werden, wie sie theilweise noch bei kleineren Fabriken in Anwendung sind, ist für eine Ceresinfabrik, welche 10 Waggon Erdwachs und mehr im Monat verarbeitet, als unzweckmässig zu bezeichnen. Es ist das Instandhalten der Gestelle, die leicht undicht werden und dann

zu Verlusten an Ceresin Veranlassung geben, das Einlegen der vielen Filtrirbögen, welche oft durch Wasser und Dampf zerreissen, eine umständliche und kostspielige Arbeit, die selbst aus ganz kleinen Betrieben verbannt werden sollte. Das weisse Ceresin muss stets durch Papier filtrirt werden, bei dem gelben ist dieses nicht nothwendig, es genügt die Filtration durch Barchent oder einen ähnlichen dichten wolligen Stoff. Früher gebrauchte man Filtrirsäcke, deren Nähte sehr eigen und stark hergestellt worden waren, die fest um den unteren Hahn eines etwas höher gestellten Behälters gebunden wurden. Diese Filtrirmethode hat viele grosse Uebelstände, denn der graue Vorlauf wird hierbei ein sehr grosser, die Säcke lassen, nachdem sich ihre Poren verstopft haben, nur sehr wenig Ceresin hindurch, weil der Druck ein ungenügender ist. Der grösste Uebelstand hierbei ist aber der, dass sich die einmal gebrauchten Säcke nicht wieder von Neuem verwenden lassen und dann fast gänzlich werthlos sind. Alle diese Uebelstände werden vermieden bei den Warmfilterpressen Wegelin & Hübner in Halle a. S., ein System, welches sich auch in der Ceresinindustrie bald eingeführt hat. Man braucht unabhängig von der Grösse der Fabrikation mindestens 2 Stück derselben, lediglich um wieder die weisse Waare von der gelben getrennt zu halten. Die Leistung einer zwölfkammerigen Presse kann man für 10 Arbeitsstunden durchschnittlich mit 5000 Kilogrm. Ceresin annehmen, obwohl bei sehr gut abgesetzter Waare in Ausnahmefällen sogar 8000 Kilogrm. reinen Filtrats erhalten werden können. Das Absetzen des Wassers spielt bei dem Filtriren die wichtigste Rolle. Eine von der Presse nach den Hochbehältern beförderte Masse darf niemals am gleichen Tage filtrirt werden. Das Ceresin, wenn auch augenscheinlich wasserfrei, enthält am ersten Tage doch noch bedeutende Mengen Wasser, welches die Filter in kurzer Zeit so stark verstopft, dass die Presse oft schon nach 1 Stunde vollständig versagt. War dagegen die Waare in den Hochbehältern 24 Stunden der Ruhe überlassen worden, so ist sie wasserfrei und filtrirt dann mit ziemlich gleichmässiger Geschwindigkeit hindurch. — Statt Dampf Lufthebung einzuführen, da bei Anwendung letzterer der Zutritt des Wassers zum Ceresin, und somit die durch das Absetzen bedingte Verzögerung vermieden würde, ist deshalb unzweckmässig, weil der Zutritt des Condensationswassers der Warmpressen zum Ceresin doch nicht zu vermeiden ist, und das Durchkochen des gepressten Ceresins mit Wasser sehr förderlich auf das Absetzen der letzten Pulvertheile wirkt. Aus diesem Grunde lässt man stets das Ceresin im Drucktopfe während des Pressens ein wenig mit Dampf kochen. Dasselbe setzt dann die schwarzen Theile besser ab als nicht gekochtes. Auch in den Hochbehältern ist es gut, das Kochen fortzusetzen, indem man die am Boden befindliche Wasserschicht durch Schlangendampf zum Sieden bringt und erst gegen Ende der Arbeitsschicht den Dampf abstellt und das Wasser abzieht. Soll dann die Waare am nächsten Tage filtrirt werden, so werden in der Frühe Hochbehälter, Ceresinleitung und Presse durch indirecten Dampf angewärmt. Dazu genügt in der Regel 1 Stunde.

Kurz vor dem Filtriren werden dann noch die letzten Reste des über Nacht abgesetzten Wassers abgelassen, und die Filtration kann beginnen. Leider ist es nicht zu vermeiden, dass durch den kräftigen Druck, durch welchen die Massen in die Hochbehälter befördert werden, Dampfwasser in den zum Ceresinrohr führenden Stutzen gelangt und in demselben stehen bleibt. Damit nun dieses Wasser nicht in die Filterpresse gelangen kann, ist die Rohrleitung kurz vor der Presse mit einem Hahn zu versehen, vor welchem eine Abzweigung der Leitung nach unten stattfindet, welche ebenfalls mit einem Hahn versehen ist. Man braucht dann nur den Zugang zur Presse zu sperren, den Hahn an der Abzweigung und den des betreffenden Hochbehälters zu öffnen und den wässrigen Vorlauf in einem untergestellten Kübel aufzufangen. Ist das Wasser entfernt, so schliesst man den Hahn der Abzweigung und öffnet den zur Filterpresse führenden. Das Ceresin strömt dann unter einem Druck von 3 bis 4 Meter Höhe durch die Filter in die Sammelkanäle der Presse und fliesst in einen tiefer neben derselben befindlichen Schaukasten, aus welchem es, wenn es eine bestimmte Höhe darin erreicht hat, durch einen Hahn mit Stutzen in den in der Erde liegenden Drucktopf fällt. Der Schaukasten, welcher vorzugsweise zur Beurtheilung der Reinheit des Ceresins dient, ist inwendig mit Weiss- oder Nickelblech zur besseren Spiegelung ausgekleidet. Der Hahn, durch welchen das Ceresin aus dem Schaukasten in den Drucktopf fliesst, steht ungefähr 10 Centim. tiefer als der obere Rand, damit, wenn er und der Einfluss zur Presse geschlossen ist, noch Raum genug im Schaukasten bleibt, um die letzten abtropfenden Ceresinreste in sich aufzunehmen. Unter dem Abfluss des Schaukastens befindet sich ein Trichter, welcher auf dem Drucktopf steht und in dasselbe führt. Eine Dampfschlange im Schaukasten anzubringen, ist nicht nothwendig. Die Aufstellung der Filterpressen nimmt man in der Weise vor, dass sie neben einander zu stehen kommen, und zwischen denselben ein genügender Raum zu ihrer Bedienung verbleibt. Die Filter der Pressen werden in der Weise hergestellt, dass man die Platten zunächst mit einem dünnen Leinenstoff überzieht. Ueber denselben kommen doppelte Filtrirbögen von gutem Fliesspapier, und über dieselben Barchentüberzüge, die rauhen Seiten nach den Platten zugekehrt. Die seitlich der Presse stehenden Ansätze, durch welche der Heizdampf strömt, bekommen ihre eigenen Dichtungen in Form kleiner durchlochter Lappen, welche ähnlich wie die Filtertücher darüber gebunden werden. Das erste Filtrat läuft stets grau, wenn die Presse mit neuen Filtertüchern und Papier versehen worden war. Dann erhält man häufig einen unreinen Vorlauf bis zu 2000 Kilogrm. Man lässt denselben in den Drucktopf fliessen, bis das Filtrat blank geworden ist, und drückt ihn in die Hochbehälter zurück. War die Filterpresse indessen schon einen Tag in Thätigkeit, so ist der Vorlauf, welchen man am folgenden Tage erhält, meistens so gering, dass man ihn aus dem Schaukasten schöpfen kann. Der Verbrauch an Papier und Barchent ist ein ausserordentlich geringer. Nehmen wir beispielsweise die durchschnitt-

liche Tagesproduktion für eine Presse zu 3000 Kilogrm. blank filtrirten Ceresins an, so braucht das Einlegen neuer Barchenttücher vor 8 Tagen nicht stattzufinden. Man kann sogar eine Presse 10 bis 12 Tage im Betriebe haben, wenn man mit einem Holzmesser die Tücher von dem schwarzen Pulveransatz reinigt. Das Papier braucht man nicht vor 4 bis 6 Wochen zu erneuern. Die unter demselben liegende dünne Leinewand, die nur zum Schutz des Filtrirpapiers dient, lässt man so lange in der Filterpresse, bis sie verrottet ist, was im Allgemeinen 3 bis 5 Monate dauert. Papier und Leinewand bringt man zur Extraction, die Barchenttücher kann man, nachdem sie gereinigt worden sind, wieder von Neuem benutzen. — Das senkrecht aufsteigende Ceresinrohr des Drucktopfes, welches zu den für das filtrirte Ceresin bestimmten Reservoirs führt, erhält zuvor eine Abzweigung, welche in die Hochreservoirs mündet und zum Rücktransport ungenügend filtrirten Ceresins dient. Wurde ein solches zurückgeschickt, so müssen die letzten Reste im Drucktopf durch den am tiefsten Punkte liegenden Ablasshahn ausgeleert werden. Dann öffnet man den Zufluss zur Presse und lässt die nunmehr blank filtrirende Waare einrinnen.

Das Rühren des weissen Ceresins hat den Zweck, demselben die Transparenz zu benehmen und mehr Weisse zu geben. Das gelbe Ceresin wird dadurch ebenfalls lichter und wachsähnlicher. Für die Fabrikation ist das Rühren zeitraubend und mit Umständlichkeiten verbunden, wird aber im Handel meistens gewünscht und ist deshalb nicht zu vermeiden. Beim Handbetrieb kommen Bottiche aus hartem Holz von etwa 200 Kilogrm. Inhalt in Anwendung. Ein solcher Bottich wird mit flüssigem Ceresin angefüllt und dieses durch Ueberschöpfen in einen andern leeren und aus diesem wieder zurück soweit abgekühlt, bis es während des Erstarrens breiig zu werden beginnt. Dann wird es mit Holzschaufeln kräftig durcheinander gepeitscht, bis es die gewünschte Beschaffenheit erreicht hat. Die Beurtheilung derselben geschieht nach dem Wärmegrad, hauptsächlich aber durch praktischen Blick, weil die Schmelzpunkte verschiedener Ceresinarten nicht die gleichen sind. Der Ceresinbrei wird dann aus dem Bottich mit einem Schöpfkrug von Weissblech herausgeschöpft, in Handkübel gefüllt und in die gewünschten Formen gegossen. Diese und die darauf folgenden Arbeiten, wie Umhertragen, Ausschlagen der Kuchen aus den Formen, Herrichten und Packiren können von Arbeiterinnen oder jugendlichen Arbeitern ausgeführt werden, weil hierzu nur ein geringer Grad von Kraft erforderlich ist. Doch auch diese wird zum grossen Theil entbehrlich durch Einrichtung mechanischer Rührvorrichtungen. Als einfach und praktisch hat sich das Doppelrührwerk bewährt: dasselbe besteht aus einem von Flach- oder Gusseisen hergestellten T-förmigen Stativ, welches mit seinem Fuss im Erdboden fest verankert steht. An beiden Enden der wagerechten Schenkel befinden sich 2 übereinander stehende Lager zur Führung senkrecht stehender Hülsen. Jede dieser Hülsen ist mit einem Winkelrad versehen und hat oben einen verstärkten Rand mit zackenförmigen Ausschnitten.

In diesen Hülsen stecken senkrechte Wellen, welche durch Carabinerhaken und Gegengewicht über an der Decke des Raumes angebrachte Rollen heraufgezogen und herabgelassen werden können. Bis zu einem gewissen Punkt herabgelassen, schnappt ein mit Zacken versehener Stellring der Welle in den verstärkten Rand der Hülse. Auf dem untern Ende jeder Welle befindet sich ein windschiefes Flügelkreuz. Schiebt man nun, nachdem die Welle aufgezogen und ausgelöst worden ist, einen mit Ceresin gefüllten Bottich unter dieselbe und lässt sie wieder herunter und einschnappen, so findet durch die Drehung der Flügel eine Drehbewegung des Ceresins statt, deren Stärke von der Geschwindigkeit, mit welcher die Welle rotirt, abhängig ist. Quer über jeden Bottich befestigt man ein starkes Vierkantholz, in welchem auf jeder Seite 2 senkrechte, herauf und herunter stellbare Arme stecken, zwischen welchen ein kleines hölzernes Schaufelrad nach der Art der Wasserräder der Kinder durch die entstehende Strömung des Ceresins in Bewegung gesetzt wird. Die Schaufeln der Räder stehen bis zu ihrer Welle im Ceresin, tauchen in dasselbe ein und kühlen es beim Passiren der Luft ab. Anfangs rotiren die Schaufelräder schnell, lassen jedoch in ihrer Geschwindigkeit in demselben Maasse nach, als die Erstarrung des Ceresins und der damit verbundene Widerstand der Masse zunimmt. Ist die Masse endlich so dick geworden, dass die Schaufelräder in derselben stillstehen, so hebt man die Vorrichtung heraus und rührt den Bottich mit dem Handrührer so weit fort, bis die Waare gussfertig ist. Das Nachrühren durch Handarbeit bleibt unvermeidlich und wird sich wohl auf keine andere Weise ersetzen lassen, weil der Ceresinbrei während des Ausgiessens bis zum letzten Kübel in steter Bewegung sein, der Bottich aber unter der Welle vorgezogen und aufgekippt werden muss. Das Rühren dauert, von der Füllung bis zur Entleerung des Bottichs gerechnet, 4 bis 5 Stunden; bei sehr kalter Witterung ist die Verkürzung, bei heissen Sommertagen die Verlängerung dieser Zeit nur unbedeutend. — Zum G i e s s e n eines Bottichs sind 7 Personen erforderlich, eine, welche das Nachrühren besorgt, eine für das Eingiessen der Waare in die Kübel, drei für das Giessen in die Formen und eine zum Aufstellen der Formen. Es ist darauf zu achten, dass dies Ausgiessen in die Formen möglichst schnell vor sich geht, damit die Gussstücke die gleiche Farbe erhalten. Die Formen sind von Weissblech, viereckig oder schüsselartig rund und haben einen Inhalt von 3 bis 5 Kilogrm., oft sogar noch mehr. Sie werden reihenweise dicht nebeneinander auf den Boden gestellt, nacheinander vollgegossen und während des Anfüllens von einer siebenten Arbeiterin etwas geschüttelt, damit sie von dem dicken Ceresinbrei gleichmässig ausgefüllt werden. Nach 2 bis 3 Stunden sind die Formen soweit erkaltet, dass man sie unbeschadet in das Kühlwasser oder in kalter Jahreszeit in Stellagen, welche im Freien stehen, bringen kann. Die Wasserkasten zum Kühlen macht man aus Cement in einer Tiefe von 500 Millim., versieht sie mit einem regelbaren Wasserzufluss und Ueberlaufe. Ausserdem muss der Boden eine 50 Millim. starke Neigung nach vorn zu haben

und am tiefsten Punkt ein Ventil vorhanden sein, durch welches zur Reinigung des Behälters das Wasser abgelassen werden kann. Das abfliessende Wasser durchfliesst eine kleine Scheidungsvorrichtung, durch welche kleine Ceresinstückchen zurückgehalten werden, während das lauwarme Wasser ablaufen kann. Damit durch das Hineinwerfen der Formstücke der Cementboden nicht beschädigt wird, kann man denselben mit einem hölzernen Lattenrost versehen, welcher durch seitliche Keile niedergehalten wird. Die Mauerung überdeckt man oben mit einem starken Holzkranz, welcher mit mehreren kurzen Eisenplatten versehen ist, auf denen das Ausschlagen der Kuchen aus den Formen vorgenommen wird. Die Stellagen im Freien, bei welchen die Kühlung durch die Lufttemperatur bewirkt wird, besitzen mehrere, aus Latten hergestellte Abtheilungen, zwischen welchen die Formen reihenweise aufgeschichtet werden können. Sie müssen in der Wasserwage liegen, damit kein Verziehen der oft noch weichen Oberseite der Kuchen stattfinden kann. Damit bei starkem Wind kein Staub und Russ auf dieselben gelangen kann, verhängt man die Stellagen auf der Windseite mit starker Leinwand. Die Kuchen müssen vor dem Herausnehmen aus der Form so weit abgekühlt sein, dass sie schon bei einem schwachen Aufschlag auf die dazu bestimmten Eisenplatten oder Hölzer leicht herausfallen.

Färben. Es ist Gebrauch im Handel, neben dem gerührten Ceresin auch heiss gegossenes zu verlangen, namentlich bezieht sich dieses auf naturgelbe und gefärbte Waare. Da die Farbe des Bienenwachses zunimmt, je südlicher die Gegend liegt, in welcher es gewonnen wurde, färbt man das naturgelbe Ceresin in verschiedenen Farbtönen, welche dem Citronengelb, hellen Orangeroth und dunklen Orangeroth entsprechen. Die hierzu verwendeten Farbstoffe sind grösstentheils organische Basen, welche mit Stearinsäure fettlösliche Salze bilden. Man erhält sie käuflich in den grössern Farbstofffabriken unter verschiedenen Bezeichnungen wie Sudan, Lederin u. s. w. Ihre Lichtbeständigkeit ist genügend gross, so dass man heutzutage an das theure Färben mit Gummigutti, Drachenblut u. s. w. nicht mehr denkt. — Das Färben des naturgelben Ceresins zerfällt in das Vor- oder Grundfärben und das Nachfärben. Zur Grundfarbe wählt man ein ausgiebiges Gelb, wie wir es beispielsweise im Chinolingelb besitzen. Man stellt aus demselben je nach der Grösse des Färbebottichs Färbekuchen dar, indem man 50 bis 200 Grm. Farbstoff mit der 10- bis 20fachen Menge Stearin zusammenschmilzt. Man setzt nun eine bestimmte, durch die Praxis zu ermittelnde Menge dieses Farbkuchens zum Ceresin und färbt dasselbe mit einer Fettfarbe von dunklerem Ton so lange nach, bis ein abgekühltes Muster auf der Bruchstelle nicht mehr vom Probemuster unterschieden werden kann. — Die Färbebottiche sind aus Holz und verjüngen sich nach oben, und werden durch Schlangendampf geheizt. Am Boden jedes Bottichs befindet sich ein Wasserhahn, seitwärts 50 Millim. über dem Boden der Hahn für den Ceresinausfluss. Stets gibt man zu dem

mit Ceresin angesetzten Bottich eine mindestens 100 Millim. hohe Wasserschicht, welche, durch Schlangendampf zum Sieden gebracht, alle durch die Ceresinballen hineingekommenen Verunreinigungen beim Absetzen mit sich zu Boden zieht, dem Ceresin seine Wärme schneller mittheilt und schneller zum Schmelzen bringt. Ist dann das Färben beendet, und hat sich die Waare genügend abgesetzt, so zieht man von unten das Wasser ab und giesst das etwa 80° heisse Ceresin aus Kübeln in die Formen. Man braucht zum Vergiessen eine nicht unbedeutende Anzahl von Formen, welche auf der Erde einen grossen geschlossenen Raum für sich beanspruchen. Daher ist es zweckmässig, in Fabriken, die über keinen grossen Raum verfügen, Vorrichtungen anzubringen, welche das Uebereinanderstellen der Formen gestatten. — Ein anderer Gebrauch des Handels verlangt das Vorhandensein gewisser Schutzmarken oder Waarenzeichen auf den Ceresinkuchen, wie z. B. Initialen der Ceresinhandel treibenden Firma, oder Versicherungen, dass die Waare „echt" oder „unverfälschtes Bienenwachs" sei. Diese Zeichen lassen sich am besten dadurch auf den Gussstücken wiedergeben, dass man eine mit denselben versehene Metallplatte, die den Boden ihrer zugehörigen Form vollständig ausfüllen muss, in dieselbe hineinlegt. Beim Vollgiessen der Formen drücken sich die auf der Platte negativ stehenden Buchstaben und Zeichen auf dem Ceresinkuchen ab, auf welchem sie nach Entfernung der Platte richtig und vertieft zu lesen sind. Platten dieser Art, welche aus Eisen hergestellt sind, haben die üble Eigenschaft, durch ihren bald ansetzenden Rost die Ceresinkuchen zu beschmutzen. Zinkplatten thun dies nicht und bewähren sich auch wegen ihrer Billigkeit und Dauerhaftigkeit recht gut. Damit das Ablösen der Platten leicht von den Gussstücken geschehen kann, empfiehlt es sich, dieselben vor dem Guss auf ihrer Schriftseite mit Glycerin zu bestreichen. — Die Ceresinkuchen oder Ziegel werden in dem Herrichteraum auf grossen Holztischen zusammengestellt. Die einzelnen Kuchen werden mit feuchten Lappen abgewaschen, gerändert und wenn nöthig abgekratzt. Sie werden dann meistens in Papier eingeschlagen und nach ihren Marken in Gebinden zusammengeschichtet. Aus dem Herrichteraum gelangen sie in den Verpackungsraum, in welchem sie in Kisten oder Säcke gewogen und verpackt werden.

Ceresinsorten. Um Ceresin von Bienenwachs oder Paraffin zu unterscheiden, gehören keine weiteren fachmännischen Kenntnisse, wohl aber um zu sagen, ob in einer ceresinähnlichen Mischung Paraffin, Bienenwachs, Harz u. s. w. enthalten ist. In derselben Weise, wie man unterscheidet zwischen Hart- und Weichparaffinen, zwischen thüringer, schottischen und amerikanischen Paraffinen, so herrschen auch für den mit der Ceresinfabrikation Vertrauten Unterschiede zwischen den einzelnen Wachsgattungen, welche für die Verwendung des Stoffs von grosser Bedeutung sind. Die Beurtheilung des Rohwachses nach dem Aussehen der Bruchfläche und seiner Plasticität gestattet dem Geübten ohne Zweifel oft einen richtigen Schluss auf die Qualität des daraus zu

gewinnenden Ceresins. Aber diese Schlussfolgerung kann nur eine annähernd richtige, niemals eine absolute sein. Man bezeichnet erfahrungsgemäss dasjenige Erdwachs als ein gutes, welches, wie das von Boryslaw, muschligen Bruch, grünbraunen Schiller auf frischer Bruchfläche besitzt, hart ist und beim Kneten zwischen den warmen Fingern wachsartig, zäh und etwas glänzend wird. Ein schlechtes Wachs, wie das von Starunia, zeigt keine charakteristische Bruchfläche, sieht dunkelbraun bis schwarz aus, bleibt beim Kneten glanzlos, bröckelt oder wird schmierig. Da nun heutzutage der grösste Theil des käuflichen Erdwachses schon an Ort und Stelle durch Mischung von guten mit schlechten Marken hergestellt wird, so gibt die Beurtheilung des Wachses nach dem Aussehen keine genügende Garantie für dessen Qualität. Einen weit besseren Aufschluss erhält man dagegen durch die Erdwachsanalyse. Doch auch diese kann uns nur angeben, wie viel Procent Asphalt ein Rohstoff bei der üblichen Erstraffinirung mit Schwefelsäure gibt, wie hoch der Schmelzpunkt des Stoffs liegt und ob der Farbton des daraus erhaltenen Ceresins ein heller oder dunkler ist. Dieses alles ist freilich von grossem Werth für die Beurtheilung, genügt aber immer noch nicht, um für den vorliegenden Stoff eine endgültige Verwendung zu treffen. Dieses kann nur auf Grund einer grösseren, mit mindestens 25 Kilogrm. Erdwachs ausgeführten Raffinirungsprobe geschehen, bei welcher das filtrirte naturgelbe Ceresin gerührt und in Formen, wie sie im Grossbetriebe gebräuchlich sind, gegossen worden ist. Die Bruchfläche aus der Mitte dieser Probekuchen gibt dann den besten Aufschluss über die Verwendung des vorliegenden Stoffs. Diese Bruchflächen, welche ihr eigenthümliches Aussehen erst durch das Rühren erhalten, sind recht verschieden. Beim besten Ceresin sind dieselben muschlig, die Textur sehr feinporig und gleichmässig, der Stoff zäh und hell. Bei dem schlechtesten fehlt der muschlige Bruch, die Textur ist sandig bis grobkörnig zerronnen, der Stoff weich und dunkel. Zwischen diesen beiden Extremen liegen nun viele Uebergangsstufen, die richtig zu erkennen und auseinander zu halten nur ein geübtes Auge vermag. Im Allgemeinen lässt sich ferner sagen, dass schlechte Erdwachssorten zur Raffinirung eine grössere Menge Säure und Pulver erfordern, dass sie einen grösseren Asphaltgehalt ergeben und dass sie sich schlecht pressen und filtriren lassen. Der Schmelzpunkt kann dabei recht verschieden sein und gibt für sich allein über die Qualität des Stoffs nur ungenügenden Aufschluss. Im letzteren Sinne als schlecht raffinirtes Erdwachs kann einerseits sehr niedrig, beispielsweise unter 60°, andererseits sehr hoch, über 75° schmelzen. Umgekehrt lässt sich sagen, dass ein Stoff, der einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt, deshalb nicht schlecht zu sein braucht. Ein Beispiel liefert hierfür das Dwiniacz-Erdwachs, welches wenig Raffinirungsmaterial erfordert, schöne Structur, helle Farbe, aber einen niedrigen, meistens unter 65° liegenden Schmelzpunkt besitzt. Das Wolankawachs lässt sich gut raffiniren, erlangt eine helle Farbe, besitzt aber eine sandige bis grobkörnige Structur, zeigt die Eigenthüm-

lichkeit der Streifenbildung und hat einen unter 70° liegenden Schmelzpunkt. Diese Streifenbildung erklärt sich dadurch, dass in dem Stoff zwei verschiedene Arten Kohlenwasserstoffe enthalten sind, nämlich ein specifisch schwererer von niedrigerem Schmelzpunkt und ein specifisch leichterer von höherem Schmelzpunkt. Beim Stehen des gerührten Ceresins findet noch vor dem Erstarren, das besonders bei grösseren Gussstücken langsamer vor sich geht, eine Trennung dieser beiden Stoffe in der Weise statt, dass die schwerere, noch flüssige sich zu Boden des Gefässes setzt, während die leichtere und schneller erstarrende sich oben ansammelt. Ein derartiges erkaltetes, mitten durchgeschlagenes Gussstück zeigt unten einen transparenten Streifen, der sich dunkler auf dem Ceresinkuchen abhebt. Ceresinsorten, welche diese Eigenschaft zeigen, können deshalb immerhin eine Verwendung, wenn auch nur eine beschränkte, in der Fabrikation finden. Sie eignen sich zu solcher Waare, die zum Färben und zur Darstellung gewisser Compositionen benutzt, jedenfalls heiss ausgegossen werden soll. Da das weisse Ceresin meistens gerührt wird, darf man körniges oder sogar gestreiftes Wachs niemals auf solches verarbeiten. — Die zur Beurtheilung eines Rohstoffs vorgenommene Untersuchung bezieht sich darauf, denselben in kleinen Mengen mit dem für die Erstraffinirung üblichen Procentsatz an Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie im Grossbetriebe zu behandeln und den Säureasphalt zu wägen. Die Asphaltbestimmung führt man in der Weise aus, dass man 200 Grm. einer Durchschnittsprobe des fraglichen Stoffs in einer flachen Kupfer- oder Eisenschale auf 120° erhitzt und, nachdem das Schäumen nachgelassen hat, 18 Proc. der im Betriebe für die Erstraffinirung gebräuchlichen Säure unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen Spatel hinzugibt, sodann die Temperatur in etwa 20 Minuten auf 160° steigert und diese so lange beibehält, bis der Asphalt körnig wird und die Masse sich zu trennen beginnt. Darauf lässt man sie auf 130° zurückkühlen, schüttet sie durch ein feinmaschiges Messingdrahtnetz in eine darunter stehende tarirte Schale, drückt den auf dem Siebnetz zurückbleibenden Asphalt einige Male mit dem Spatel aus bis kein Ceresin mehr hindurchtropft und ermittelt das Gewicht des Ceresins. Den an Erdwachs erhaltenen Verlust durch zwei dividirt bezeichnet man mit „procentischem Asphaltgehalt oder Säureverlust". Derselbe beträgt in der Regel 25 bis 30 Proc. bei gutem Erdwachs und kann bis auf 40 Proc. und noch höher bei schlechten Sorten steigen. — Die 25-Kilogrammprobe wird ebenfalls in ähnlicher Weise wie im Grossbetriebe vorgenommen. Man bedient sich hierzu eines kleinen eisernen Kessels mit Einmauerung, Säurefang und Ventilationsgebläse. Nachdem das Erdwachs mit Säure und Pulver behandelt worden ist, presst man es auf einer dafür bestimmten kleinen liegenden Spindelpresse, deren Platten gleich den hydraulischen Pressen durch Dampf geheizt werden. Das Pressgut filtrirt man durch Filtrirpapier auf einem kleinen Dampffiltrirapparat, rührt das filtrirte Ceresin in einem Blechkübel kalt, giesst es in der üblichen Consistenz in Fünf-

kilogrammformen aus und lässt es erkalten. Dann bestimmt man den Schmelzpunkt des Rohwachses und des Ceresins und beurtheilt dasselbe nach dem Anschauen der Bruchstelle des durchgehackten erkalteten Probekuchens. Da nun jede neue Erdwachssendung, wenn sie raffinirt worden ist, eine andere Nüance zeigt, so ist es empfehlenswerth, zu deren Unterscheidung bestimmte Dunkelnummern einzuführen. Dieses geschieht in der Weise, dass man eine grosse Anzahl von guten naturgelben Ceresinproben zusammenlegt und mit einander vergleicht. Aus den dunkelsten und hellsten Proben und aus der Mitte der übrigen wählt man einen Ceresinkuchen aus, welcher in seiner Färbung dem Durchschnitt am meisten gleichkommt. Ein solches Ceresin bezeichnet man mit „normal" oder „gut" und hebt davon ein Standardmuster auf. Dann sucht man die dunkelsten Ceresinsorten zusammen, wie sie in der Regel aus Sekunda- oder Starunia-Erdwachs erhalten werden, welche zwar bei ihrer Raffinirung einen grösseren Aufwand von Säure und Pulver erfordern, sich jedoch gut pressen und filtriren lassen. Die dunkelste dieser Proben bezeichnet man mit der Dunkelnummer III und fügt nach Schätzung mit dem Auge zwischen dieser und der mit „gut" oder „normal" bezeichneten Nüance die Dunkelnummern II und I ein. Es wird dann ein mit Dn I bezeichneter Stoff, um auf normal oder gut gebracht zu werden, in der Regel einen Mehraufwand an Säure von 1 bis 2 Proc., ein solcher mit Dn II bezeichneter dagegen 2 bis 4 Proc., ein mit Dn III endlich noch mehr Säure erfordern, deren Procentsatz sich nicht mehr schätzen lässt. Ein Stoff, welcher trotz eines Mehrverbrauchs von 6 Proc. Säure sich nicht filtriren und pressen lässt, ist für die Ceresinfabrikation nach dem Schwefelsäureverfahren ungeeignet und erhält die Bezeichnung „unbrauchbar". Besonders schöne Ceresinsorten, welche über dem Durchschnitt der guten liegen, kann man mit „schön" oder „sehr schön" bezeichnen. Körnige Waare erhält die Bezeichnung „körnig" oder „sehr körnig". Erstere schliesst die Verarbeitung auf weisses, letztere überhaupt auf gerührtes Ceresin aus. Derartige Stoffe verbraucht man entweder für den heissen Guss oder mischt sie mit zähen Stoffen, wobei man jedoch mit den erhaltenen Mischungen zunächst Proben anstellen und untersuchen muss, ob diese das Kaltrühren und bis zu welchem Grade vertragen. Sämmtliche Standardmuster hüllt man in weisses oder blaues Papier und bewahrt sie an einem dunkeln Orte auf, da auch das den Sonnenstrahlen ausgesetzte Ceresin etwas nachdunkelt. — Wichtig zur Beurtheilung des Ceresins ist der Schmelzpunkt, besonders wenn es sich um Paraffinlegirungen handelt. Die allgemein übliche und beste Art der Schmelzpunktbestimmung für alle Substanzen, deren Uebergang vom starren in den flüssigen Zustand und umgekehrt nicht plötzlich, sondern allmählich stattfindet, ist die allbekannte Tropfmethode. Man liest, sowie der Tropfen des geschmolzenen Ceresins fällt, den Grad auf der Skala ab und betrachtet denselben als Schmelzpunkt. Oft beginnt das Wachs schon mehrere Grade vor Erreichung des Tropfpunktes zu schmelzen, ohne

dass der Tropfen herunterfiele, der dann förmlich wie in einem Netz hängt. Namentlich das Staruniaerdwachs zeigt diese für kein gutes Zeichen geltende Eigenthümlichkeit. Zur Erlangung einer richtigen Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Erdwachses schlägt man von möglichst vielen Blöcken kleine Stücke ab, die zusammen etwa 30 Kilogrm. betragen müssen. Nachdem dieselben eingeschmolzen wurden, nimmt man daraus die kleine Probe für die Laboratoriumsanalyse und eine für etwaige Controlversuche. Durchaus zu empfehlen ist es, die Erdwachsballen mitten durchzuschlagen, um zu prüfen, ob nicht minderwerthige Nachgüsse darin enthalten sind.

Von allen im Handel gebräuchlichen Ceresincompositionen, welche das Ceresin billiger machen sollen, tragen diejenigen noch am meisten das Gepräge des Ceresins, welche aus Paraffin dargestellt sind. Das weisse Ceresin, besonders wenn es alle Eigenschaften besitzt, die an eine gute Qualität gestellt werden müssen, lässt sich mit 30, ja sogar mit 40 Proc. Hartparaffin legiren, ohne dass eine merkliche Aenderung der Qualität wahrzunehmen wäre. Selbst der Schmelzpunkt wird nur unbedeutend heruntergebracht, so dass es oft nach dem blossen Augenschein unmöglich ist zu beurtheilen, ob ein Stoff rein ist oder Paraffin enthält. Im Allgemeinen kann man auf Vermischung damit schliessen, wenn die fragliche Waare sich zwischen den Fingern schuppig zerreiben lässt und diese schuppigen Bröckchen spiegelnden Glanz annehmen; indessen pflegt dies erst dann zu geschehen, wenn der Procentsatz an Paraffin die Zahl 40 überschritten hat. Ohne Zweifel spielt hierbei das zur Legirung verwendete Ceresin eine wichtige Rolle, denn ein dem Wolankawachs sich näherndes Ceresin wird den Zusatz leichter verrathen als ein zäher hochschmelzender Stoff. Dasselbe, was beim weissen Ceresin das Hartparaffin bewirkt, thun beim naturgelben die amerikanischen Paraffinschuppen, indem sie dasselbe nicht verbessern, sondern billiger machen, denn auch aus letzterem lassen sich Compositionen mit 30 bis 40 Proc. Schuppen darstellen, die vom reinen naturgelben Ceresin nicht mehr zu unterscheiden sind, ja der Procentsatz an Schuppen lässt sich öfters, besonders bei zähem Stoff, noch merklich erhöhen, wenn das Rühren nicht zu weit getrieben wird. Daher ist es nothwendig, je mehr Paraffinschuppen in die Waare hineingezaubert werden sollen, dieselbe desto heisser zu giessen, will man nicht einen körnigen schaumigen, oder dem Wolankawachs ähnlichen Bruch erhalten. — Bei der Darstellung diesbezüglicher Mischungen ist nun noch zu erwähnen, dass das in Tafeln bezogene Paraffin zunächst auf Geruch und Weisse zu prüfen ist. Bezüglich der Weisse möchte ich dem thüringer Paraffin vor anderen Sorten den Vorzug geben, indessen sind nur wenige Marken desselben völlig geruchfrei. Besser eignet sich in dieser Beziehung das schottische, am besten das amerikanische Paraffin. Auch ist letzteres billig und von hohem Schmelzpunkt, aber meistens nicht wasserhell und daher nur für Marken II und III geeignet. Die Mischung von Ceresin und Paraffin nimmt man in der Regel in den

Rührbottichen vor. Man füllt dieselben zuerst mit geschmolzenem Ceresin an und giesst das mit Dampf im Holzbottich geschmolzene Paraffin hinein, welches zuvor entweder filtrirt sein oder sich sehr sorgfältig abgesetzt haben muss. Den geeigneten Grad, bei welchem die Composition gegossen wird, muss man vorher durch Probiren mit Posten von 5 bis 10 Kilogrm. festgestellt haben. Giesst man zu heiss, so wird die Waare zu transparent und erhält zu wenig Weisse; giesst man dagegen zu kalt, so werden die Stücke leicht schaumig und die Bruchfläche körnig. Uebrigens fordert die Mode auch ihre Rechte in der Ceresinindustrie, denn während an manchen Plätzen das kalt gerührte, opake Ceresin beliebt ist, gibt man andererseits wieder dem heisser gegossenen, transparenten den Vorzug. — Ein anderes in der Praxis gebräuchliches Material zur Darstellung von Ceresincompositionen ist das Harz. Dieselben sind leicht zu erkennen, denn das Harz ist schon bei einem Gehalte von 10 Proc. augenscheinlich, besonders aber durch den Geruch nachzuweisen. Harzcompositionen, zu welchen man ausschliesslich naturgelbes Ceresin und amerikanisches Harz, das Colophonium des Handels, verwendet, sind stets spröder als reines Ceresin und werden beim Kneten zwischen den warmen Fingern schmierig und klebend. Selbst bei Anwendung sehr harten, gut abgeblasenen Colophoniums oder des sogenannten Patentharzes zeigen 10proc. Harzlegirungen schon die Eigenthümlichkeit des Klebens. Die Mischung von Harz und Ceresin bleibt stets homogen, gleichviel wie man das Verhältniss der Composition nehmen mag. Das Schmelzen, besonders bei Compositionen mit mehr als 30 Proc. Harz, nimmt mehr Zeit in Anspruch. Da es nicht rathsam ist, das Harz über Feuer einzuschmelzen, weil es sich dadurch verfärbt, muss man gespannten Schlangendampf anwenden, kein Wasser in den Bottich geben und fortwährend umrühren. Ist die vollständige Lösung erfolgt, so kann man die Waare färben, Wasser dazu geben und zur Trennung der Schmutztheile einige Zeit durchkochen lassen. Die abgesetzte Mischung giesst man dann entweder heiss, oder, nachdem sie bis zu einem Grad kalt gerührt wurde, in Formen. Die Gussstücke erkalten verhältnissmässig schnell und gehen leicht aus den Formen heraus. Die meisten Harzsorten, besonders das Colophonium, sind niemals so rein, dass sie nicht nach dem Zusammenschmelzen mit Ceresin einen Bodensatz bilden. Derselbe besteht aus braunen, humusartigen Flocken oder Krümeln, welche die Harzwaare, wenn sich dieselbe nicht gut abgesetzt hat, unansehnlich und schmutzig erscheinen lassen. Besonders wenn die Mischung kalt gerührt werden soll, ist mit peinlichster Sorgfalt darauf zu achten, dass dieselbe mindestens 5 Stunden, am besten eine Nacht lang sich abgesetzt hat, bevor sie in die Rührbottiche gelangt. Verwendet man französisches oder Patentharz zu Ceresinlegirungen, so kommt es häufig vor, dass dieselben beim Kaltrühren zu gerinnen anfangen. Es scheiden sich nämlich kochsalzähnliche Harzkrystalle aus, welche das Aussehen der Compositionen ebenfalls verschlechtern können. Hat man eine Harzsorte, welche diese Eigenthüm-

lichkeit zeigt, so darf man deren Composition nicht zu kalt rühren, sondern giesst sie bei einer mindestens 2° höher liegenden Temperatur, als bei welcher das Gerinnen stattfindet. — Harz und Paraffin sind wohl die beiden wichtigsten Stoffe, welche zur Darstellung von Ceresincompositionen angewendet werden, weil sie bedeutend billiger als reines Ceresin sind. Neuerdings ist man vielfach bemüht, solche Compositionen herzustellen, welche sich an Billigkeit gegenseitig überbieten, und bei denen die specifischen Eigenschaften des Harzes schwieriger zu entdecken sind. Solche Kunstprodukte sind bereits mehrfach im Handel und ganz dazu angethan, dem reinen Ceresin eine wenigstens vorübergehende Concurrenz zu machen. Zur Darstellung von Kerzen sind derartige Compositionen selbstverständlich ausgeschlossen. Die Verwendung des Ceresins ist aber eine so mannigfache, dass sich auch für derartige Mischungen Absatz schaffen lässt, für welche namentlich Orient und Indien Käufer stellt. — Die Bezeichnung der verschiedenen Ceresinmarken im Handel ist noch immer der Willkür einer jeden Ceresinfabrik überlassen, da das Zusammengehen dieser Industrie noch nicht zur Durchführung gekommen ist. Daher sind auch die im Handel erscheinenden Ceresinmarken und ihre Bezeichnungeu recht mannigfach. Es sollte für weisses, zweimal raffinirtes Ceresin 4 verschiedene Marken geben, deren am wenigsten weisse die Bezeichnung „Ceresin weiss Nr. III“, die helleren Nüancen „Ceresin weiss Nr. II und Nr. I“ und die lichteste Marke „Ceresin weiss Nr. I ff.“ erhält. Nr. V wäre dann einmal raffinirtes naturgelbes Ceresin; Nr. IV oder halbweisses Ceresin die Zwischenstufe zwischen Ceresin weiss Nr. III und Naturgelb. Zum Verständniss dieser Classificirung ist nun zum mindesten eine Feststellung der Nüancen beider extremen Ceresinmarken nothwendig. Daher wäre mit Ceresin weiss Nr. I ff. nur absolut wasserhelles, mit Nr. V dagegen ein mit 18 Proc. Schwefelsäure von 78 Proc. Anhydrid aus gutem Erdwachs erzeugtes Ceresin zu bezeichnen. Aber trotz dieser Einengung wird an eine völlige Uebereinstimmung gleicher in verschiedenen Ceresinfabriken erzeugten Marken nicht zu denken sein, aber an eine annähernde, und das würde in den meisten Fällen wesentlich zur Verständigung im Handel beitragen.

In dem beim Pressen verbleibenden Pulverrückstande finden wir schwarze, körnige, durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Erdwachs gebildete Substanzen, die in der Praxis mit Asphalt oder Säureasphalt bezeichnet werden. Mit denselben innig vermischt ist das zur Entsäuerung und Entfärbung angewandte Pulver. Beide Stoffe, Asphalt wie Pulver, schliessen eine erhebliche, oft bis 50 Proc. betragende Menge Ceresin ein, welches vom Auge nicht wahrgenommen, wohl aber durch die Extraction mit einem geeigneten Lösungsmittel wiedergewonnen werden kann. Die asphaltartigen Ausscheidungen sind sich meistens ähnlich, aber ebenso wenig einander gleich wie die Säureausscheidungen bei der Behandlung verschiedener Mineralölfractionen. Es gibt harten und weichen, groben und feinen Asphalt. Eine chemische

Definition dieser Substanz ist nur unvollkommen, obwohl die Unterschiede bei der Extraction mit Benzin sehr merkbare sein können. Wenn man die Ceresinrückstände von der Erstraffinirung der Extraction mit Benzin so lange unterzieht, bis das kochende Lösungsmittel nur noch Spuren von Ceresin aufnimmt und die jetzt hinterbleibenden Extractionsrückstände der trocknen Destillation unterzieht, so erhält man einen gelbbraunen paraffinreichen Theer, welcher einige Aehnlichkeit mit der Paraffinmasse der Braunkohle zeigt. Die Ausbeute an Theer beträgt meistens 10 bis 12 Proc. vom Gewicht der Rückstände. Die Rückstände des weissen Ceresins, einer gleichen Behandlung unterzogen, ergeben dagegen meistens nur 1 bis 2 Proc. eines Destillats, welches nicht paraffinartig, sondern ölig ist. Beide Rückstände zeigen diese Verschiedenheit oft schon in recht merkbarer Weise bei der Extraction mit Benzin. Die „weissen Rückstände" verursachen dabei im Allgemeinen keine Schwierigkeiten, denn die Extraction verschiedener Chargen erfordert die nämliche Zeit, und die Ausbeute an Wachs bleibt stets die gleiche. Anders verhält es sich mit den „gelben Rückständen". Diese sind in den seltensten Fällen ganz gleichmässig und verhalten sich deshalb auch bei der Verarbeitung meistens verschieden. Gelbe Rückstände, welche von minderen Erdwachsqualitäten, besonders aber solche, die aus einer sog. Versulzung herrühren, setzen der Extraction die grössten Schwierigkeiten entgegen. Der Asphalt derselben beginnt bei der Siedetemperatur des Benzins zu erweichen, sintert mit dem Extractionsgut zusammen und verstopft die natürlichen Poren und Gänge desselben derart, dass das Benzin nicht eindringen kann. Der Rückstand ist in solchem Falle nicht wachsfrei zu erhalten und wenn man die Extractionsdauer auf die doppelte als übliche Zeit ausdehnen wollte. Ein anderer ähnlicher Uebelstand macht sich geltend bei solchen Rückständen, die beim Liegen im Freien während des Winters oder in nasser Jahreszeit viel Feuchtigkeit angezogen haben. Bei diesen ist es das Wasser, welches das Eindringen des Benzins verhindert. Daher ist es sehr zu empfehlen, die frischen Rückstände in geschlossenen oder wenigstens in bedeckten Räumen zu lagern. Die gelben Rückstände mischt man unter sich gut durcheinander und zwar am einfachsten dadurch, dass man bei der Füllung der Extractionsapparate den Rückstand niemals von einer Stelle, sondern stets von mehreren der Halde nehmen lässt. Der Lagerplatz der Rückstände soll möglichst nahe bei dem Extractionsgebäude liegen. Man fährt dieselben niemals höher als 1,5 Meter an und lässt zwischen den Haufen alle 10 Schritt kleine Zwischenräume stehen, die man durch Aufstellung doppelter Bretterwände herstellt. Dadurch vermeidet man das besonders in heisser Jahreszeit so leicht eintretende Erhitzen der Haufen, welches durch Verschweelen stets Verluste an Ceresin zur Folge hat. Es ist ferner nothwendig, die Abladung der mit Rückstand gefüllten Handwagen niemals an einer Stelle, sondern an mehreren vorzunehmen und zeitweise durch Umgraben der Haufen nachzuforschen, ob in der Mitte derselben Erwärmung stattgefunden hat

oder nicht. Sollte ein solcher Haufen in's Glühen gerathen sein, so muss man ihn möglichst schnell auseinanderwerfen und die Glut mit kalten Rückständen dämpfen. Die Abkühlung geht in dieser Weise schnell vor sich. Wasser ist wegen seiner schon vorhin erwähnten störenden Eigenschaft zum Löschen peinlichst zu vermeiden. Die bekanntesten und besten Extractionsapparate sind die von Wegelin & Hübner in Halle. Die Apparate bedürfen für die Ceresinextraction einer kleinen, leicht auszuführenden Veränderung. Es ist nämlich wegen des feinkörnigen, dichten Materials nothwendig, dass dasselbe in möglichst flachen Schichten in dem Extractionskessel zu liegen kommt. Man bringt daher in denselben drei oder mehrere mit Siebböden versehene eiserne Einsatzschalen, die mit den Rückständen angefüllt und übereinander in den Extractionscylinder eingesetzt werden. Die unterste Schale steht mit ihrem Rand auf einem am Boden des Apparats befindlichen Ring auf und wird durch eine in Wasserglas getränkte Hanfschnur, welche ihr Lager in einer Rinne dieses Ringes hat, abgedichtet. Der cylindrische Apparat wird durch einen eisernen Deckel mit Hanfschnur und Klemmschrauben gasdicht verschlossen. Auf diesem Deckel befindet sich ein niedriger Helm, dessen Hals von oben in die Kühlschlange führt. Der Benzinabfluss des Kühlreservoirs führt seitlich in den Extractionscylinder unmittelbar unter dem Deckel. Von grosser Wichtigkeit ist es, den Extractionscylinder mit Benzin anzufüllen, allseitig abzuschliessen und ihn durch Schlangendampf unter Druck von 1 Atm. zu bringen. Das Benzin dringt dadurch bedeutend schneller in die Poren des Extractionsguts ein und erhält eine grössere Lösungsfähigkeit. In diesem Falle ist absolute Dichtheit des Apparates Haupterforderniss, da andernfalls leicht Verluste an Benzin statthaben. So einfach diese Extractionsapparate an sich auch sind, so erfordert die Handhabung derselben bei der Ceresinextraction eine gewisse Erfahrung und Vorsicht, welche weniger durch die Apparatur als vielmehr durch die Eigenthümlichkeit des feinpulvrigen asphaltartigen Extractionsguts bedingt wird. Die Böden dieser auf einander gestellten Schalen sind gelocht und, damit der Rückstand nicht hindurchfallen kann, mit Stroh oder Häcksel belegt. Bei der untersten Schale ist über die gelochte Bodenplatte ein feinmaschiges Messingsiebnetz angebracht, auf welches eine 50 Millim. starke Schicht Sägespäne kommt. Diese, gleichsam einen Filterboden bildend, wird mit einer ebenfalls durchlochten eisernen Platte bedeckt und durch kräftige Spreizung der letzteren oder eines darüber gelegten Ringes an dem verstärkten Schalenrande derartig festgepresst, dass eine Bewegung der Sägespäne oder das Aufheben der ganzen Filterschicht durch das kochende Benzin ausgeschlossen ist. Auf die Herrichtung dieses Siebbodens muss grosse Sorgfalt verwendet werden, denn andernfalls bohrt sich das kochende Lösungsmittel Gänge, durch welche es das Pulver hindurch in den Ceresinkessel wäscht. Ein derartiges, mit viel Pulver gemischtes, gelbes Extractionsceresin lässt sich aber äusserst schwierig wieder gut machen, denn es lässt sich ohne

vorherige Behandlung mit Säure und Pulver nicht pressen. Es bleibt daher, wenn die Waare einmal auf diese Weise verdorben ist, nichts anders übrig, als dieselbe entweder mit gutem Extractionsceresin gemischt zu verarbeiten, oder nochmals von neuem zu extrahiren. — Das Extractionsceresin, welches durch übergerissene Pulvertheilchen meistens schwarz aussieht, wird dann in flache Formen im Freien vergossen und die Ceresintafeln nach der Abkühlung in Haufen zusammengestellt. Der Apparat wird geöffnet, die Schalen durch einen über dem Apparat befindlichen Laufkrahn herausgehoben, auf kleine Schienenwagen gestellt und zur Entleerung auf den für die Extractionsrückstände bestimmten Pulverhaufen gefahren. Die Grösse der Apparate ist so zu wählen, dass sie einen Fassungsraum für 2000 Kilogrm. nicht überschreiten, ebenfalls dürfen die Einsatzschalen nur eine Maximalhöhe von 500 Millim. haben. Die Arbeitszeit der Charge dauert je nach der Grösse des Apparats und der Beschaffenheit des Materials 20 bis 100 Stunden. Grössere Apparate haben den Nachtheil, dass die Arbeit verhältnissmässig noch langsamer vor sich geht, weil das Benzin in das fest zusammengedrückte Material schlechter eindringen kann. — Als Controle, ob gut gearbeitet worden ist, bedient man sich eines kleinen Soxhlet'schen Extractionsapparats. Man entnimmt dazu eine Durchschnittsprobe von 3 bis 5 Grm. Extractionsrückstand, wägt sie genau in eine kleine Papierdüte und bringt sie in den Apparat. Man extrahirt $^1/_2$ Stunde mit 100 Grm. Benzin, giesst den Kolbeninhalt in eine tarirte Abdampfschale, verdampft das Benzin auf dem Wasserbad und wägt das zurückbleibende Ceresin. Dasselbe darf nicht mehr als 3 Proc. vom Extractionsrückstand betragen, wenn richtig gearbeitet worden ist. Da nun aus den Extractionsrückständen des gelben Ceresins durch den Schweelprocess 10 Proc. Theer erhalten werden können, so ist es angezeigt in einer Gegend, wo das Brennmaterial sehr geringen Werth hat, diese Rückstände in angedeuteter Weise zu verwerthen. Die weissen Rückstände sind nach dieser Richtung werthlos, weil sie nur bis 2 Proc. Destillat geben. Aber auch in anderer Art hat man sich vergeblich bemüht, eine Verwendung, und sei diese auch von noch so geringem Gewinne begleitet, für die mit der Zeit immer mächtiger anwachsenden Pulverhaufen grösserer Ceresinfabriken ausfindig zu machen. So hatte man früher besonders die Regenerirung derselben zu neuem Entfärbungspulver in's Auge gefasst. Es gelingt auch thatsächlich durch Abschweelen und Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Trocknen daraus ein Pulver zu erhalten, welches entfärbende Eigenschaften besitzt; die entfärbende Kraft desselben ist indessen so schwach, dass sie mit den Kosten der Regenerirung in keinem rationellen Verhältniss steht. Auch die Versuche zur Anwendung für Stiefelwichse oder ähnliche schwarz färbende Mischungen sind erfolglos geblieben, weil dem Pulver die hierzu erforderliche Schwärze fehlt. Die einzige Nutzbarmachung bestände vielleicht noch für den Ackerbau. Besonders würde sich das Material zur Auflockerung schweren Bodens verwenden

lassen, auch hat es infolge seines Gehalts an Alkalien, Gyps, Stickstoff und Phosphorsäure immerhin einigen Düngwerth. Auch in der Kunstdüngerfabrikation könnte es vielleicht mit Erfolg verwendet werden; zu allen angeführten Zwecken jedoch nur immer dann, wenn keine Frachtkosten darauf zu schlagen sind, denn diese würden den Gewinn wieder aufzehren. — Das Extractionsceresin steht gegen das direct erhaltene etwas zurück, denn es besitzt einen vom Benzin herrührenden Geruch und eine dunkle Färbung. Das weisse Extractionsceresin lässt sich durch zwölfstündiges Erhitzen auf 180° und Behandlung mit 10 Proc. Entfärbungspulver auf die frühere Qualität zurückbringen, jedoch ist die lästige Arbeitsmethode zu vermeiden. Beim gelben Extractionsceresin ist die Raffinirung durch Pulver allein vollständig ausgeschlossen, weil sich dasselbe weder pressen noch filtriren lässt. Es ist daher durchaus zu empfehlen, gelbes wie weisses Extractionsgut mit Säure zu raffiniren. Wendet man bei dem gelben 8 bis 10 Proc. Säure und 3 Proc. Entsäuerungspulver an, so erhält man es in der Regel etwas lichter als naturgelbes Ceresin. Aus weisser Extractionswaare kann man je nach der Menge der angewandten Säure Nr. I oder I ff. erzeugen. Das weisse Extractionsceresin hat die zähe Eigenschaft des aus gutem Erdwachs direct dargestellten stets verloren und zeigt grosse Neigung, Streifen zu bilden. Deshalb empfiehlt es sich, diesen Stoff, wenn er kalt gegossen werden soll, entweder mit zäher Waare zu mischen, oder ihn für heiss zu giessende Paraffinlegirungen zu bestimmen. Bei dem gelben Stoff erscheint die Textur nur wenig oder gar nicht geändert, deshalb kann man ihn unbeschadet kalt rühren und als naturgelbes Ceresin verwerthen. — Schon in den Anfangsstadien der Ceresinfabrikation hat man versucht, das Erdwachs ohne Schwefelsäure, lediglich durch Entfärbungsmittel zu reinigen und, abgesehen von der pekuniären Seite, auch wohl mit einigem Erfolg. Friedr. Redl verwandte nur die Entfärbung durch thierische Kohle. Wenn man geschmolzenes Erdwachs mit der dreifachen Menge Thierkohle bei bestimmter Temperatur während 6 Stunden rührt und dann die Masse in dazu geeigneten Extractionsapparaten durch Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahirt, so erhält man nach Entfernung des Extractionsmittels ein fast weisses Produkt, welches dem rohen Erdwachs in Consistenz und Bruch vollkommen ähnlich ist. In neuerer Zeit hat man derartige Versuche wieder in Anregung gebracht, als es gelungen war, die entfärbende Kraft gewisser Körper zu erhöhen. So gibt es thatsächlich Stoffe, welche, ohne wie Schwefelsäure einen Theil des Erdwachses zu zerstören, sich lediglich mit den die Dunkelfärbung bedingenden Körpern desselben beladen und eine Scheidung der reinen Kohlenwasserstoffe herbeiführen. Diese Entfärbungspulver sind theilweise ihren Erfindern patentirt, oder werden von denselben geheim gehalten. Sie bestehen hauptsächlich aus gefällter Kieselsäure oder gefällten kieselsauren Salzen, welche mit fein vertheiltem Kohlenstoff imprägnirt sind. Schon R. Zaloziecki (J. 1887. 66) weist darauf hin, dass Aluminiumsilicat und Mangansilicat

das Erdwachs viel wirksamer als Blutlaugensalzrückstände entfärben. Interessant zu beobachten ist die grosse entfärbende Kraft, mit welcher derartige Substanzen im Gegensatz zu den thierischen Entfärbungspulvern auf geschmolzenes Erdwachs einwirken. Schon 50 Proc. dieses Entfärbungspulvers genügen, um aus hochprima Erdwachs ein Ceresin zu erzeugen, welches bezüglich der Nüance dem Ceresin Nr. 5 nahezu gleichkommt. Das Ceresin zeigt aber einen intensiven gelbgrünen Ton, ein Beweis, dass dieses Pulver weniger auf die grünen Kohlenwasserstoffe als auf die kohligen Substanzen einwirkt. Nach dieser Behandlung lässt sich das Ceresin indessen sehr gut pressen und filtriren. Behandelt man das filtrirte Ceresin wieder mit neuen Mengen des Entfärbers, so erhält man es immer weisser, ja sogar wasserhell. Dass dieses Verfahren bisher wissenschaftlich zwar interessant, für die Praxis indessen werthlos geblieben ist, liegt einerseits in dem enormen Verbrauch an Entfärbern, welche zwar durch Extraction wiedergewonnen und nach der Belebung durch Abschweelen von neuem benutzt werden können; andrerseits an der voluminösen Apparatur und dem gewaltigen Verbrauch an Lösungsmitteln und kann mit dem Schwefelsäureverfahren daher unmöglich in Concurrenz treten. Ja selbst wenn man von diesen schwerwiegenden Gründen Abstand nehmen wollte, würden noch andere dagegen sprechen, nämlich weil das auf diese Weise erhaltene Ceresin weder geruchfrei noch als Kerzenmaterial zu verwenden ist. Um den dem Erdwachs stets eigenen brenzlichen Geruch zu beseitigen und es der Kerzenfabrikation zugänglich zu machen, ist die Behandlung mit Schwefelsäure gar nicht zu umgehen. Doch wäre es denkbar, diese Entfärber im Verein mit Schwefelsäure erfolgreich zu benutzen. Wie weit dadurch die Produktionskosten erniedrigt würden, lässt sich natürlich nur dann beurtheilen, wenn man die Gestehungskosten der in Anwendung kommenden Entfärber und deren Regenerationskosten weiss. — Die theilweise vertretene Ansicht, dass durch die Raffinirung mit Entfärbern die Plasticität dem Erdwachs nicht genommen wird im Gegensatz zur Raffinirung mit Schwefelsäure, welche dieselbe verringert, möchte ich dahin modificiren, dass, so lange ein Ceresin nur die einmalige Raffinirung durch Schwefelsäure durchgemacht, dasselbe hinsichtlich seiner Plasticität nur wenig oder gar nicht gelitten hat. Erst die zweite Behandlung auf Weiss macht es härter und spröder, während die Entfärber diese Veränderung thatsächlich nicht bewirken. Ganz falsch aber ist die Ansicht, dass zur Darstellung von künstlichen Honigwaben nur mit Entfärbern dargestelltes Ceresin verwendet werden dürfe, weil angeblich die Bienen mit Schwefelsäure raffinirtes Ceresin sogleich herauskennen und auf's Empfindlichste meiden sollen.

Feuergefährlichkeit der Ceresinfabrikation. Nach B. Lach[1]) enthält das Erdwachs 3 bis 8 Proc. Petroläther, welches allmählich beim Lagern sich theilweise verflüchtigt und die Atmosphäre

1) Chemztg. 1893 S. 1318 u. 1360.

der Lagerräume verunreinigt. Bei halbwegs geschlossenen Räumen kann dies Ursache von Explosion und Feuer werden. Die Lagerräume von Erdwachs sollen somit luftig construirt sein, damit die Luft auch durch die Seitenwände streichen kann. — Wird Rohwachs mit Feuer oder Dampf geschmolzen, so bildet sich in dem Kessel immer eine bedeutende Menge von Benzindämpfen. In vielen Fällen war dies die Ursache von Feuer. Die Stücke werden in den Kessel geworfen, langsam Feuer darunter gemacht, alles erfolgt vorsichtig, und auf einmal steht doch der Kessel in Flammen. Das Wachs schmilzt nämlich nur langsam, dabei im Anfange nicht die ganze Bodenfläche und die vom Feuer bestrichenen Seitenwände bedeckend. Diese unbedeckten Stellen werden stark erhitzt, bringen das Benzin zum Entflammen und der Brand ist fertig. Das Schmelzen des Rohwachses soll daher nie in den Säurekesseln selbst vorgenommen werden, sondern in eigenen Vorschmelzern, d. h. grösseren Kesseln, die immer eine gewisse Menge Wachs enthalten sollen, damit Boden und Seitenwände damit bedeckt sind, so weit die Feuerzüge reichen. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass diese Kessel von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Lagert sich zu viel erdiger Schmutz am Boden ab, so kann dieser anbrennen und man hat wieder Feuer. Ferner sollen diese Kessel mit leicht schliessbaren eisernen Deckeln versehen sein, wovon die Hälfte fest, die andere Hälfte durch Gelenke leicht zum Zuklappen zu bringen ist. In der festen Hälfte soll ein Abzugsschlauch zum Kamin mit Schieber- oder Drosselklappe angebracht sein. Am besten ist es, das Schmelzen des Wachses mittels Retourdampf der Betriebsmaschine vorzunehmen, indem man denselben durch eine grosse geschlossene Schlange am Boden der Kessel gehen lässt. — Bei Behandlung des Wachses mit Säure sind vor Allem die Säurekessel wahre Schmerzenskinder. Gusseisen hält viel länger, kann aber unversehens springen und dann rinnt das heisse Wachs in die Feuerung, was wieder zu einem Brande führt. Schmiedeisen ist verlässlicher, nutzt sich aber viel schneller ab. Es ist dabei zu beachten: 1. Die Einmauerung der Kessel soll eine derartige sein, dass der Boden vor der Stichflamme geschützt wird. Am besten wird dies durch gitterförmiges Gewölbe unter dem Kessel erreicht. 2. Jeder Feuerzug der Säurekessel soll seinen besonderen Schieber haben, sonst kann es geschehen, dass ein in der Feuerung brennender Kessel die Nachbarkessel zu stark erhitzt und dieselben entzündet. 3. Feuerherd und Aschenfall sollen mit gut schliessenden massiven Thüren versehen sein. In dem Raume, wo die Feuerungen sich befinden, soll stets feuchter Sand in genügender Menge, nebst Schaufel und Kübel sein, um damit diese Thüren luftdicht bedecken zu können. — Ist das Abtreiben der Säure im Gange, so ist auf die Kesseltemperatur gehörig zu achten, besonders am Schlusse der Operation, wo man schon bei 180° arbeitet. Hierbei kommt es mitunter vor, dass ein Kessel plötzlich in Flammen steht und man weiss nicht wie. Ursachen hierfür sind mehrere: a. Zu hohe, 200° übersteigende Kesseltemperatur.

Hierfür kann man oft den Arbeiter nicht verantwortlich machen, da die Thermometer unter der Behandlung der Arbeiter ungenau werden. Man muss dieselben also öfters controliren. b. Wird nicht gleichmässig gemischt, was hauptsächlich beim Mischen durch eingepresste Luft oder mit der Hand mittels Spaten geschieht, so lagern sich die kohligen Theile am Kesselboden ab und brennen daselbst an. Gut arbeitende Rührwerke sind demnach am vortheilhaftesten. c. In den Abzugsschläuchen sammelt sich vom Pulvern mit den Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation eine Schicht von Flugstaub an, die mit Vaselin (welches bei höherer Temperatur in geringer Menge aus dem Wachse abdestillirt) durchtränkt ist. Diese Masse fängt nun unter gewissen Bedingungen zu glimmen an und das Feuer theilt sich dem Kessel mit. Die Abzugsschläuche sollen demnach mit gut schliessenden Putzthüren versehen sein, um allmonatlich eine Reinigung vornehmen zu können. Ferner ist es angezeigt, am Anfange des Abzugsschlauches ein Dampfrohr einmünden zu lassen, um im gegebenen Falle Dampf einströmen lassen zu können. d. Eine nicht auszurottende Gewohnheit der Arbeiter ist es, in unbewachten Augenblicken mit brennenden Zündhölzchen in den Kessel zu leuchten, sei es, um die Grade des Thermometers besser ablesen zu können, sei es, um sich über die Menge des Wachses, oder über die Art und Weise, wie selbiges sich verkocht, zu vergewissern. e. Es kommt ab und zu vor, dass etwas Wachs zwischen Kessel und Mauerwerk herabrinnt, namentlich wenn ein Kessel überläuft. Dies Wachs dringt nun bis zur Feuerung, entzündet sich und man hat Feuer. Es ist daher angezeigt, die Kessel am oberen Rande mit einer Rinne, die einen Auslauf nach einem Fasse oder Kesselchen hat, zu versehen, damit diesem Uebelstande abgeholfen wird. — Die Kessel sollen mit gut schliessenden Deckeln versehen sein. Die Schieber zu dem Abzugsschlauche oder die Klappen sollen von dem Raume aus, wo die Feuerungen sind, welcher Raum natürlich vom Kesselraume durch Mauerwerk getrennt ist, regelbar sein, denn steht so ein Kessel in Flammen, so kann man sonst nicht mehr zu den Registern. Auch müssen dieselben fleissig nachgesehen werden, ob sie leicht schliessen, denn im Gebrauchsfalle bleiben sie nur zu oft fest stecken, da sie eingerostet oder mit Pulver verlegt sind. Die Abzugsschläuche aus Thonröhren haben den Nachtheil, dass sie im Feuer springen. Eiserne sind daher vorzuziehen. Schliesslich kann es noch geschehen, dass sich die abstreichenden Gase im Kamine entzünden und die Flamme bis zum Kessel zurückschlägt. Es muss also darauf gesehen werden, dass die Feuerfüchse von den Feuerstellen bis zum Kamin genügend lang sind und öfters geputzt werden. — Das Wachs ist nun abgepresst, die Arbeit, beispielsweise Sonntags, abgestellt und Alles in bester Ordnung und dennoch kann ein Brand ausbrechen, weil 1. die mit Wachs getränkten Putzlappen und Presstücher, die meist in irgend einem Winkel beisammen liegen, um endlich gemeinsam extrahirt zu werden, ganz leicht von selbst brennen, besonders wenn sie von der Sonne beschienen

werden; 2. die Presskohlenrückstände leicht Selbstentzündung zeigen. Es ist darauf zu achten, dass diese Rückstände nicht warm von der Presse weg in Haufen geschichtet werden, dass sie nicht zu hoch aufgeschüttet lagern, nicht von der Sonne stark beschienen werden und dass man ab und zu nachsieht, ob dieselben sich innen im Haufen nicht erhitzt haben; ist dies der Fall, muss sofort umgeschaufelt werden. — Diese Rückstände werden nun mittels Extraction weiter verarbeitet und hiermit kommt der feuergefährlichste Betrieb, die Extraction. Man extrahirt heute wohl nur noch mit Benzin, früher auch noch mit Schwefelkohlenstoff. Dabei sind folgende Umstände zu berücksichtigen:

1. Das Gebäude der Extraction soll vollkommen isolirt stehen.
2. Die Benzinbehälter sollen ausserhalb des Raumes sich befinden, in welchem die Extracteure stehen.
3. Es ist darauf zu achten, dass auf 50 Meter Entfernung von der Extraction nirgends eine Feuerstelle oder sonstige Flamme sich befindet.
4. Die Deckel und Wandung der Extracteure sollen aus Schmiedeisen sein, da Gusseisen springen kann, und zwar durch das zu scharfe Anziehen der Verschlusskloben.
5. Ausser den Verschlusskloben sollen über den Deckeln noch Sicherheitsbügel oder andere Reserve-Verschlussvorrichtungen angebracht sein.
6. Die Extracteure, Drucktöpfe und Destillirapparate sollen sehr feine Manometer und Sicherheitsventile tragen.
7. Die Vorrichtung zum Transport der Einsatzschalen der Extracteure soll derart sein, dass die Schalen nicht über die Nebenextracteure zu transportiren sind, da sie auf dieselben herunterstürzen können, was eine Explosion zur Folge haben kann.
8. Die Galerie über den Extracteuren soll mit zwei Ausgängen je am Ende der Galerie ins Freie durch das Mauerwerk versehen sein, um ein Entrinnen bei Gefahr zu ermöglichen.
9. Die Arbeiter in der Extraction sollen eigene Gewänder ohne Taschen haben, die sie vor Betreten der Extraction gegen ihre gewöhnliche Kleidung zu wechseln haben, damit es ihnen unmöglich gemacht ist, Zündhölzchen bei sich zu führen.
10. Die Beleuchtung soll elektrisch sein.
11. In der Extraction sollen keine oder nur die jeweilig nöthigen Presskohlenrückstände vorräthig sein.
12. Das Aus- und Einfüllen der Schalen oder Einsätze soll in von der Extraktion gesonderten Räumen geschehen.
13. Das Verstemmen und Herumklopfen an den Apparaten ist mit äusserster Vorsicht zu bewerkstelligen, damit keine Funkenbildung möglich ist.
14. Das Ventilationsrohr der Benzinbehälter soll einen Wasserverschluss haben und in genügender Höhe aus der Extraction hervorragen, um von der Erde aus nicht erreichbar zu sein.

Verwendung der Schweelgase zur Beheizung der Schweelöfen. Reinicke[1]) hat in der Fabrik Trebnitz im September 1891 12 Schweelöfen von 1,3 Meter Durchmesser und 6 Meter Höhe mit Gasfeuerung eingerichtet. Er leitet die von der Condensation mittels Körting'schen Luftsaugeapparates abgesogenen Schweelgase in eine

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 106.

Kammer, aus der sie durch einige Schlitze oberhalb des zweiten Zuges unmittelbar unter dem aufsteigenden Zuge in den Verbrennungsraum treten. Dort mit den Rostheizgasen in innigste Mischung tretend, werden sie vollkommenster Verbrennung überliefert, da die Rostheizgase an den Schlitzen vorüberstreichen und die Schweelgase Sauerstoff im Ueberschuss enthalten. Bisher sind störende Einflüsse der Flugasche nicht beobachtet worden und die an den heissesten Stellen verwendeten Kulmizsteine zeigen bislang keine Abnutzung. Die intensivste Hitze zeigt sich im 3. Zug, also am Ende der Schweelzone der Oefen ohne Gasfeuerung. Dort vorgenommene Temperaturmessungen mit Seger'schen Verbrennungskegeln ergaben 1150 bis 1200°. Reinicke schreibt diese Temperatur als die höchste zulässige vor. Er ist von den Betriebsergebnissen sehr befriedigt. Die Oefen litten früher an dem Uebelstand zu enger Züge und konnten daher auch mit bester Feuerkohle nur auf mässige Temperatur gebracht werden, es wurden auf 18 Hektol. Schweelkohle 20 Hektol. Feuerkohle in 24 Stunden für jeden Ofen gebraucht, der in der gleichen Zeit 850 Kilogrm. Theer lieferte. Nach Einführung der Gasfeuerung wurden in 24 Stunden 29,5 Hektol. Schweelkohlen in jedem Ofen durchgesetzt, die 1300 Kilogrm. Theer lieferten und nur 14,5 Hektol. Feuerkohle verbraucht. Mithin steigt die Leistungsfähigkeit des Ofens hinsichtlich der Schweelkohle um 64 Proc. und die Ersparniss an Feuerkohle beträgt 27,5 Proc. Da genügende Mengen Gas producirt wurden, so leitete Reinicke einen Theil über den Rost und drückte bei einem Ofen den Feuerkohlenverbrauch auf 9 Hektol. hinunter, so dass dabei die Feuerkohlenersparniss auf 55 Proc. stieg. Die verschweelte Kohle sinkt in ihrer Qualität selbstverständlich mit dem Minderverbrauch an Feuerkohle und Mehrverbrauch an Schweelkohle, indessen behauptet Reinicke, keine Theerverschlechterung beobachtet zu haben. Bei gleicher Schweelkohle war der Theer, ob mit oder ohne Gasfeuerung erzeugt, derselbe hinsichtlich specifischen Gewichts (0,885), Erstarrungspunktes (30,5), des Kreosotgehaltes der Rohöle u. s. w. Die Temperatur von 1200° im dritten Zuge nicht zu überschreiten, ist besonders wichtig wegen der Qualität des Grudekoks. Reinicke ist der Meinung, dass ein stärkeres Erhitzen sehr wohl einen minderwerthigen Koks zur Folge haben könne und ist die Frage, ob ein Koks leichter oder schwerer anbrennt, gleich mit der, ob er leichter oder schwerer verbrennt. Er geht von der Voraussetzung aus, dass je kürzer die Zeit, die eine bestimmte Menge Koks braucht, auf einer im Glühen erhaltenen Fläche zu veraschen, um so leichter brennbar ist er, und umgekehrt desto schwerer brennbar, je länger der Zeitraum ist. Er gelangt so zu folgender Bewerthungsmethode von Grudekoks:

2 Grm. Grudekoks — vorher bei 100° getrocknet — werden auf einem Platinteller von 40 Millim. Weite und 3 Millim. Tiefe im Glühen erhalten und die Zeit bis zum Veraschen in Minuten notirt (a). Mit dieser Zahl wird der in üblicher Weise ermittelte Aschengehalt (b) multiplicirt. Er untersuchte 8 verschiedene Grudekokssorten und fand:

| | a | b | a.b |
|---|---|---|---|
| I | 19 Min. | 17 Proc. Asche | 19.17 = 323 |
| II | 21 | 21 | 441 |
| III | 23 | 22 | 506 |
| IV | 19 | 34 | 646 |
| V | 21 | 21 | 441 |
| VI | 21 | 21 | 441 |
| VII | 18 | 44 | 792 |
| VIII | 22 | 29 | 638 |

In der Annahme, die beste Qualität (I) erziele einen Preis von 150 Mark für den Doppelwaggon, die geringere Sorte (IV) nur 45 Mark und die Differenz ihrer Produkte a.b werde auf die Einheit reducirt, so berechnet er den Werth z. B. des Koks Nr. IV:

$$(646 - 323) \times (150 - 45) = 0{,}325,$$
$$(441 - 323) \times 0{,}325 = 38,$$
$$150 - 38 = 112 \text{ Mark für den Doppelwaggon Koks IV.}$$

Dass der mit Gasfeuerung erzielte Grudekoks geringwerthiger sei, als der mit Kohlenfeuerung erhaltene, ist eine verbreitete Meinung, die vielfach bestritten wird. — Auch Schliephacke berichtet über seine Erfahrungen bei der Einrichtung der Gasfeuerung an 56 Oefen der Waldauer Braunkohlenaktiengesellschaft. Er sucht den Vortheil namentlich in der Ersparniss an Feuerkohlen und beabsichtigt, die Leistungsfähigkeit der Oefen hinsichtlich schnelleren Durchbringens der Schweelkohle nicht zu erhöhen. Er theilt Schweelgasanalysen mit, die stark von einander abweichen, was Schliephacke durch den Gehalt der Schweelgase an atmosphärischer Luft erklärt, deren bei älteren Anlagen mit undichtem Mauerwerk mehr in das Gas gelange, als bei neuerbauten. Schliephacke fand in:

| | Gas I | Gas II | Gas III |
|---|---|---|---|
| Methan . . . . . . . . . . | 25,9 | 48,6 | 56 |
| Stickstoff . . . . . . . . . . | 33 | 14 | 6,47 |
| Summe der brennbaren Gase . . | 47,5 | 68,5 | 75,91 |

Gas III entstammt einer neuerbauten Anlage. Auf den zweifelhaften Nutzen der Einführung der Schweelgasfeuerung bei alten vorhandenen Ofenanlagen wird von verschiedenen Seiten hingewiesen. Krug verspricht sich Vortheile von einer Erhöhung der Schweelöfen um etwa 2 Meter, die er an einer Ofenanlage vorgenommen hat. Ein Vortrocknen der Kohle soll damit nicht beabsichtigt werden, denn man ist allgemein der Ansicht, dass der Wassergehalt der Schweelkohle nicht unter 33 Proc. sinken dürfe, wenn günstige Betriebsergebnisse erzielt werden sollen. Staubige, zu Cylinderexplosionen Anlass gebende Kohlen anzunässen, wird empfohlen.

Krey möchte den Ausspruch Vollert's[1]), die Verwendung der Schweelgase zur Beheizung der Schweelofen werde auf Jahre hinaus die Aufmerksamkeit der Techniker in Anspruch nehmen, verallgemeinern und für das Schweelgas überhaupt und seine wirthschaftliche

1) Vollert. Der Braunkohlenbergbau im Oberbergamtsbez. Halle und in den angrenzenden Staaten. Halle a. S. 1889.

Ausnutzung das Interesse gepflegt sehen. Nach seiner Meinung ist die Verwendung als Heizgas bei der Schweelerei annähernd auf ihrem Höhepunkt angelangt. Sie hat grosse Vortheile, aber auch Nachtheile im Gefolge. Bedenkt man die grossen Gasmengen, die täglich in unseren Schweelereien producirt werden (es sind 4 bis 500 000 Kubikm.), so liegt es nahe, nach anderer Verwendung nachzusinnen als zum Heizen. Krey hat (J. 1892. 48) schon darauf aufmerksam gemacht, dass der im Schweelgas in Form von Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel eine grössere Menge ausmacht als der Schwefel, den die Industrie in Form von Schwefelsäure (zwecks Reinigung ihrer Erzeugnisse) ankauft. Seine Versuche, den Schwefel zu gewinnen, haben indessen befriedigende Resultate noch nicht gegeben. Das Clauss-Verfahren [1]) ist nicht anwendbar, da der Ueberschuss an Sauerstoff im Schweelgas zu gross ist und ein grosser Theil des Schwefels als Schwefligsäure verloren geht. Versuche mit Schwefligsäure, die billig aus der Abfallschwefelsäure sich herstellen liesse, auf den Schwefelwasserstoff der Schweelgase einzuwirken, haben gleichfalls bis jetzt zu befriedigenden Ergebnissen nicht geführt. Am meisten scheint noch bei einer voraufgehenden Concentration des Schwefels in Form von Schwefelalkalien herauszukommen. Dies geschieht beispielsweise, wenn man den Kohlensäuregehalt des Schweelgases zum Ausfällen des Kreosots aus der wässerigen Kreosotnatronlösung, dem Abfallprodukt der Oelreinigung, benutzt. Bei entsprechender Verdünnung scheidet sich das Kreosot leicht und vollständig ab, in der sich bildenden Lauge von kohlensaurem Natron bleibt auch Schwefelnatrium gelöst. 1 Doppelhaus von 20 Oefen liefert in 24 Stunden 2000 Kilogrm. Kohlensäure. Krey regt an, neben der Verwendung als Heizgas auch der chemischen Ausnutzung des Schweelgases Beachtung zu schenken. Fast von noch grösserer Bedeutung scheint Krey die Benutzung des Schweelgases als Motorengas zu sein. Das Gas hat durchschnittlich 2000 W.-E. und er schätzt die Leistung eines Schweelofens auf eine stündliche Gaslieferung, die mindestens durch 6 Pferdekr. für die Stunde dargestellt wird. Ein Doppelhaus von 20 Cylindern kann also beispielsweise bequem die zur Erzeugung der Elektricität für 1000 Glühlampen erforderliche Kraft liefern. Aber auch zum Betriebe der eigenen Pumpen in der Schweelerei, oder zu dem entlegener Wasserhaltungs- oder Kettenbahnenmaschinen in den Schächten, wie sie in unserem Braunkohlenbergbau vielfach vorkommen, empfiehlt Krey das Schweelgas als Motorengas. Im Auerbrenner (mit wenig vergrösserter Gaszuströmung) verbrannt, ist das Schweelgas ein tadelloses Leuchtgas.

Rosenthal erstattet Bericht über von ihm angestellte Versuche und Untersuchungen, die durch Veränderung der Qualität von ihm verwendeter Theersorten veranlasst wurden. Es traten Brandharze in grösserer Menge auf, der Paraffingehalt sank und musste Rosenthal

---

1) Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 14. Aufl. S. 468.

dies mit der in Folge eingerichteter Gasfeuerung erhöhten Schweeltemperatur in Zusammenhang bringen. Er ist der Meinung, dass neben dem eigentlichen Schweelprocess (der Umwandlung des Bitumens der Kohle in Theer) secundär Destillations- und Vergasungsprocesse nebenher laufen. Es müssen sich also im Theer schon alle Produkte vorfinden, die sich durch Destillation und Vergasung aus diesem gewinnen lassen, vorausgesetzt, dass die zur Bildung nöthige Temperatur im Schweelcylinder an irgend einer Stelle erreicht wurde. Dass sich bei der Vergasung unserer Braunkohlentheeröle aromatische Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge bilden, ist eine bekannte Thatsache. Es muss also auch der Theer aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, wenn auch in geringer Menge, falls die Temperatur im Schweelcylinder an irgend einer Stelle die zur Bildung dieser Körper erforderliche Höhe erreicht. Je heisser also die Oefen gehalten werden, um so leichter liegt die Möglichkeit vor, dass ringförmige Kohlenwasserstoffe entstehen, und sollte die zur Bildung nöthige Temperatur noch überschritten werden, so werden sie in um so grösserer Menge auftreten. Die Versuche haben nun dargelegt, dass die durch Gasfeuerung herbeigeführte höhere Schweeltemperatur einen höheren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen noch nicht zur Folge gehabt hat. Rosenthal hat jedoch in allen von ihm untersuchten Theersorten aromatische Kohlenwasserstoffe, wenn auch in geringen Mengen gefunden. Benzol hat Rosenthal wie folgt isolirt. Der Vorlauf bei der Destillation von 15 000 Kilogrm. Theer in Höhe von etwa 1 Hektol. wurde gesammelt und für sich zweimal rectificirt, so dass 18 Liter frühestsiedendes Destillat erhalten wurden. Nochmals mit Lebel'schem Aufsatz destillirt, wurden 3 Liter unter 120° Siedendes erzielt. Bei guter Kühlung mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure geschüttelt, nach dem Auswaschen und Neutralisiren wiederholt fractionirt, werden schliesslich erhalten etwa:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 400 | Kubikcentim. | Benzolvorlauf, | von 58° bis 78° siedend |
| 400 | „ | Benzolfraction, | „ 78° „ 85° „ |
| 200 | „ | Nachlauf, | „ 85° „ 90° „ |

Aus der Benzolfraction konnten durch Abkühlung auf — 12° noch keine Krystalle abgeschieden werden, das spec. Gewicht ist 0,773, während reines Benzol bei 20° 0,8799 verlangt. Durch Nitriren u. s. w. wird der Nachweis geliefert, dass von den drei Fractionen 50 Proc. Reinbenzol darstellen, von 15 Tonnen also 375 Grm. = 0,0025 Proc. Dass ein solcher Procentgehalt praktisch von Werth sein könnte, wird Niemand behaupten wollen. Die Begleiter des Benzols erkannte Rosenthal als reines Heptan und hält im Vorlauf die Anwesenheit von Pentan für wahrscheinlich; Schwefelkohlenstoff hat Rosenthal in diesem Frühestsiedenden ebenfalls nachgewiesen.

Krey[1]) hat ebenfalls 50proc. Benzol aus Schweelgas gewonnen, das er durch Oelwäscher streichen liess, die Paraffinöl (von

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 109.

200 bis 250° siedend) enthielten. Durch Abdestilliren des Frühsiedenden aus diesen Oelen ist das Benzol unschwer zu isoliren. Wenn nun auch dem Schweelgas seiner grossen Menge halber beträchtliche Mengen Benzol entzogen werden könnten, so ist doch wohl auf eine wirthschaftliche Ausnutzung nicht zu rechnen.

Die Entwerthung der Schweelkohle beim Lagern führt Thede[1]) auf eine theilweise Destillation zurück. Er liess zwei Kohlenkegel aufschütten von je 135 Hektol. Inhalt, einen von Schweelkohle und einen von Feuerkohle. Die Kohlen wurden grubenfeucht geschüttet und lagerten unter den gleichen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen. Am Tage des Beginnes des Versuches wurde die Temperatur der Luft gemessen, sowie diejenige im Innern des Kohlenkegels, welche Operation von 14 zu 14 Tagen wiederholt wurde. Folgende kleine Zusammenstellung zeigt die physikalische Prüfung:

Temperaturen der Aussenluft und der des inneren Kohlenkegels:

| | | | der Schweelkohle | der Feuerkohle |
|---|---|---|---|---|
| 1. Aug. | 1891 | + 18,5° | + 22,5° | + 21,0° |
| 15. „ | „ | + 24,0° | + 26,0° | + 25,5° |
| 1. Sept. | „ | + 22,5° | + 30,5° | + 29,0° |
| 15. „ | „ | + 15,0° | + 35,0° | + 32,0° |
| 1. Oct. | „ | + 19,0° | + 39,5° | + 36,5° |
| 15. „ | „ | + 16,0° | + 44,0° | + 40,0° |
| 1. Nov. | „ | + 5,0° | + 48,0° | + 40,5° |
| 15. „ | „ | + 8,0° | + 52,5° | + 44,0° |
| 1. Dec. | „ | + 2,0° | + 55,0° | + 44,8° |
| 15. „ | „ | — 0,5° | + 49,0° | + 40,5° |
| 1. Jan. | 1892 | + 1,0° | + 42,7° | + 37,0° |
| 15. „ | „ | — 7,0° | + 32,5° | + 30,0° |
| 1. Febr. | „ | + 0,5° | + 21,5° | + 20,0° |

Die Kohlenproben wurden vom zweiten Versuche ab aus dem Kohlenkegel unter dem Kern desselben genommen und nur allmonatlich auch die über dem Kern des Kegels lagernde Kohle einer empyreumatischen Analyse unterworfen; die empyreumatische Analyse ergab in Proc.:

| | | Schweelkohle | | | Feuerkohle | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Wasser | Theer | Koks | Wasser | Theer | Koks |
| 1. Aug. | 1891 | 51,0 | 7,0 | 35,0 | 56,0 | 5,0 | 31,0 |
| 15. „ | „ | 47,0 | 8,0 | 38,0 | 57,0 | 4,0 | 30,0 |
| 1. Sept. | „ | 50,0 | 8,0 | 33,0 | 50,0 | 5,0 | 34,0 |
| 15. „ | „ | 50,0 | 8,0 | 33,0 | 55,0 | 5,0 | 30,0 |
| 1. Oct. | „ | 53,0 | 8,0 | 31,0 | 53,0 | 4,0 | 34,0 |
| 15. „ | „ | 48,0 | 8,0 | 36,0 | 50,0 | 5,0 | 35,0 |
| 1. Nov. | „ | 50,0 | 8,5 | 36,0 | 53,0 | 5,0 | 32,0 |
| 15. „ | „ | 52,0 | 8,5 | 33,0 | 56,0 | 4,0 | 31,0 |
| 1. Dec. | „ | 36,0 | 11,0 | 41,0 | 58,0 | 4,0 | 29,0 |
| 15. „ | „ | 50,0 | 10,0 | 31,0 | 57,0 | 4,0 | 31,0 |
| 1. Jan. | 1892 | 52,0 | 6,0 | 33,0 | 56,0 | 4,0 | 30,0 |
| 15. „ | „ | 51,0 | 6,0 | 34,5 | 55,0 | 4,0 | 30,5 |
| 1. Febr. | „ | 54,0 | 5,0 | 36,0 | 56,0 | 4,0 | 31,0 |

1) Allgem. österr. Chemztg., Sonderabdr.

Gehalt der Kohlen an Theer über dem Kern des Kegels in Procenten:

| | Schweelkohle | Feuerkohle |
|---|---|---|
| 1. Sept. 1891 | 7,0 | 4,5 |
| 1. Oct. „ | 6,5 | 4,0 |
| 1. Nov. „ | 6,0 | 3,5 |
| 1. Dec. „ | 4,0 | 3,0 |
| 1. Jan. 1892 | 3,8 | 3,0 |
| 1. Febr. „ | 3,5 | 3,0 |

Aschegehalt der Kohlen in Procenten:

| | Ueber dem Kern des Kegels | | Unter dem Kern des Kegels | |
|---|---|---|---|---|
| | Schweel-kohle | Feuer-kohle | Schweel-kohle | Feuer-kohle |
| 1. Aug. 1891 | 9,9 | 23,0 | 9,9 | 23,0 |
| 1. Sept. „ | 10,0 | 23,0 | 10,0 | 23,0 |
| 1. Oct. „ | 10,2 | 23,7 | 10,0 | 23,0 |
| 1. Nov. „ | 11,0 | 23,7 | 9,7 | 23,0 |
| 1. Dec. „ | 13,5 | 23,5 | 9,4 | 22,8 |
| 1. Jan. 1892 | 13,8 | 23,8 | 9,6 | 23,2 |
| 1. Febr. „ | 14,5 | 23,8 | 10,1 | 23,2 |

Braunkohlen des Schallthales in Steiermark. Thede[1]) hat auf der Fabrik Köpsen Lignit und Moorkohle des Schallthales abgeschweelt; die Analyse ergab:

| | Moorkohle | Lignit |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 48,13 Proc. | 48,20 Proc. |
| Wasserstoff . . . . | 3,91 | 4,87 |
| Sauerstoff . . . . . | 20,85 | 34,68 |
| Asche . . . . . . . | 8,59 | 0,71 |
| Wasser . . . . . . | 18,52 | 11,54 |

Zur Abschweelung dienten die früher allgemein verwendeten liegenden eisernen Retorten, welche alle 8 Stunden neu beschickt wurden. In den angelieferten Kohlen waren zu unterscheiden: Schieferkohle, Moorkohle und Lignit. Erstere Kohle war blätterig-schieferartig, spaltend, von tiefschwarzer Farbe und festem Gefüge; die zweite Sorte war dunkelbraun, nicht spaltend, eine homogene, feste Masse, compakt, während endlich die Lignite wohlerhaltene, mehr oder weniger lange Stammholz- und Wurzelreste darstellten, welche von gelbbrauner bis dunkelbrauner Farbe waren und wie lebendes Holz splitterten. Die Untersuchung derselben ergab:

| | Schieferkohle | Moorkohle | Lignit |
|---|---|---|---|
| Theer . . . | 3,66 | 3,55 | 8,97 |
| Wasser . . | 41,40 | 34,65 | 35,30 |
| Koks . . . | 41,60 | 46,00 | 29,30 |
| Gas . . . | 13,34 | 15,80 | 26,43 |

Darnach sind Schiefer- und Moorkohle einander ähnlich, während die eigentlichen Lignite schon nach der Abschweelung ein abweichendes Ergebniss liefern. Die geringe Theerausbeute der überwiegenden Schiefer- und Moorkohlen würde eine Verarbeitung des Theeres kaum

1) Allgem. österr. Chemztg., Sonderabdr.

lohnend erscheinen lassen, wenn nicht bei der massenhaften Verarbeitung der steierischen Kohlen sich grosse Mengen anhäufen würden, welche, zu Nebenprodukten verarbeitet, die Kosten für die Verkokung herabmindern. Die Kohlen wurden nun auch in dem Verhältnisse ihres natürlichen Vorkommens gemischt und bei 100° getrocknet, untersucht:

| | |
|---|---|
| Theer | 5,90 Proc. |
| Wasser | 15,70 |
| Koks | 56,00 |
| Gas | 22,40 |

Es hinterliess:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Moorkohle | 10,0 | bis | 15,0 | Proc. | Asche |
| Schieferkohle | 9,0 | „ | 12,5 | „ | „ |
| Lignit | 1,2 | „ | 2,5 | „ | „ |

Der Gasgehalt des Koks ist grösser, als der unserer erdigen Braunkohle, ebenso der der steierischen Lignite:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gasgehalt der erdigen Braunkohle | 8,0 | bis | 12,0 | Proc. |
| „ „ steirischen „ | 13,0 | „ | 26,0 | „ |
| Gase im Koks der erdigen Braunkohle | 8,5 | „ | 10,5 | „ |
| „ „ „ „ steirischen „ | 15,8 | „ | 19,0 | „ |

Es wurde ferner festgestellt, dass der Koks aus den steierischen Braunkohlen 12 bis 19 Proc. Wasser zurückhält und dass er 4,5 bis 5,9 Proc. an der Luft wieder aufnimmt. — Der aus den Kohlen des Schallthales gewonnene Theer trennte sich in einen specifisch leichteren und einen schwereren. Ersterer wog bei 35° durchschnittlich 0,965, letzterer gar 0,998, also Theere, wie sie bei weitem nicht so schwer aus unseren Braunkohlen gewonnen werden, welch' letztere etwa 0,840 bis 0,900 wiegen. Von dem leichteren Theer (spec. Gew. 0,965) kamen zur Destillation unter Zusatz von 0,25 Proc. Kalk 80,5 Kilogrm. und ergaben:

| | |
|---|---|
| Oelvorlauf | 3,50 Kilogrm. |
| Oel | 28,75 |
| Paraffinmasse | 21,50 |
| Dämpfe | 3,00 |
| Wasser | 10,00 |
| Koks | 7,50 |
| Gas und Verlust | 6,25 |
| | 80,50 Kilogrm. |

Der Oelvorlauf hatte:

| | | |
|---|---|---|
| Spec. Gewicht | 0,923 | |
| Viscosität | 1,115 | |
| Kreosot | 38 | Vol.-Proc. |

Das Oel hatte:

| | | |
|---|---|---|
| Spec. Gewicht | 0,963 | |
| Viscosität | 1,480 | |
| Kreosot | 42,5 | Vol.-Proc. |

Zum anderen Male werden von demselben Theer destillirt 63,50 Kilogrm. und erhalten:

| | |
|---|---|
| Oel . . . . . . | 29,50 Kilogrm. |
| Paraffinmasse . . . | 18,00 |
| Dämpfe . . . . . | 1,75 |
| Wasser . . . . . | 3,25 |
| Koks . . . . . . | 5,50 |
| Gas und Verlust . . | 5,50 |
| | 63,50 Kilogrm. |

Der schwerere Theer wurde gesäuert, und zwar kamen auf den Mischcylinder 1178,5 Kilogrm. Der Theer wurde auf 60° angewärmt, dann mit 4 Proc. gebrauchter Säure (42° Bé) gesäuert, 24 Stunden absetzen lassen, dann auf ungefähr 80° erwärmt, worauf 672 Kilogrm. Wasser und 76 Kilogrm. Harze abgezogen wurden. Der auf dem Cylinder bleibende Theer von 478 Kilogrm. wurde mit 2 Proc. guter Säure (66° Bé) gesäuert und von demselben noch 145,5 Kilogrm. Harze abgelassen, so dass nunmehr zur Destillation kamen 342 Kilogrm. Theer vom spec. Gew. 0,969. Die Destillation ergab:

| | |
|---|---|
| Paraffinmasse I . . | 132,50 Kilogrm. |
| „ II . . | 6,00 |
| Paraffinschmiere . . | 7,00 |
| Oelvorlauf . . . . | 3,50 |
| Oel . . . . . . | 134,50 |
| Koks . . . . . . | 33,50 |
| Wasser . . . . . | 5,75 |
| Gas und Verlust . . | 19,25 |

Der Oelvorlauf hatte: Spec. Gewicht 0,923 bis 0,924,
Viscosität . . 1,288,
Kreosotgehalt 56,0 Vol.-Proc.

Das Oel hatte: Spec. Gewicht 0,944 bis 0,945,
Viscosität . 1,519,
Kreosotgehalt 38,5 Vol.-Proc.

Von den Oelen beider Theere, des leichteren und des schwereren, vom spec. Gew. 0,952, wurden nun verarbeitet 185 Kilogrm., und zwar wurde das Oel mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt, an Säureschmiere 20,5 Kilogrm. und an Kreosotnatron 132,25 Kilogrm. abgezogen, dann über Natronlauge destillirt 88 Kilogrm. Oel vom spec. Gew. 0,899. Die Destillation lieferte:

| | |
|---|---|
| Oel (0,888) . . . . | 67,50 Kilogrm. |
| Paraffinmasse . . . | 14,00 |
| Dämpfe . . . . . | 2,00 |
| Wasser . . . . . | 2,00 |
| Koks und Verlust . . | 2,50 |

Das Oel gelangte nach abermaliger Reinigung, nach welcher nochmals 5 Kilogrm. Säureschmiere und 2,25 Kilogrm. Kreosotnatron erhalten wurden, wieder zur Destillation in Menge von 63,5 Kilogrm. vom spec. Gew. 0,887 und zwar wieder über Natronlauge. Es wurden erhalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oelvorlauf | 0,871 | . | 8,00 Kilogrm. |
| Helleres Oel | 0,881 | . | 26,00 |
| Gelböl | 0,889 | . | 14,00 |
| Rothöl | 0,891 | . | 9,00 |
| Paraffinmasse . . . | | | 4,00 |
| Wasser . . . . . | | | 0,50 |
| Koks . . . . . . | | | 0,75 |

Die Oele waren schwer und kreosotreich, auch war die erhaltene Paraffinmasse qualitativ und quantitativ sehr gering. Um aber ein Urtheil über die Mengenverhältnisse zu gewinnen, wurde eine Destillation mit demselben ausgeführt mit folgendem Ergebniss:

1. Vorlauf: Entflammungspunkt 62°.
Const. Siedepunkt 180 bis 185°.
Bis 100° = 0
„ 150° = 0,5 Vol.-Proc.
150 bis 200° = 36,5 „
200 „ 250° = 6,5 „
250 „ 285° = 6,5 „
Residuum = 0,5 „

2. Helleres Oel: Entflammungspunkt 77°.
Const. Siedepunkt 206°.
Bis 200° = 6,0 Vol.-Proc.
200 bis 250° = 86,5 „
250 „ 290° = 6,5 „
Residuum = 1,0 „

3. Gelböl: Entflammungspunkt 100°.
Const. Siedepunkt 235°.
Bis 200° = 0
200 bis 250° = 47,5 Vol.-Proc.
250 „ 300° = 25,0 „
300 „ 340° = 22,5 „
Residuum = 5,0 „

4. Rothöl: Entflammungspunkt 117°.
Const. Siedepunkt 255°.
Bis 200° = 0
200 bis 250° = 2,5 Vol.-Proc.
250 „ 270° = 35,0 „
270 „ 285° = 35,0 „
285 „ 300° = 12,5 „
300 „ 340° = 8,5 „
Residuum = 6,5 „

Die aus dem Theer erhaltenen Paraffinmassen ergaben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Paraffin aus gesäuertem Theer | 11,00 Kilogrm., | Schmelzpunkt | 48° |
| „ „ ungesäuertem „ | 3,75 „ | „ | 45° |
| Rückstandsparaffin . . . . | 1,50 „ | „ | 42° |
| Weichparaffin . . . . . | 1,50 „ | „ | 40° |

Die Paraffine waren geringwerthig und nur mit grosser Mühe zu reinigen, wo dies überhaupt möglich war; auch war die Ausbeute eine schlechte. Die technische Verwerthbarkeit der Oele, denen allen ein intensiver Geruch anhaftet, welcher erst durch umfängliche Desodorirungsmethoden beseitigt werden könnte, ist wohl nur auf dem Gebiete

der Gasöle zu suchen und zu finden, auch erscheinen dieselben zur Russfabrikation sehr geeignet, auf welchen Gebieten der Geruch und das hohe specifische Gewicht nicht in Betracht kommen, dagegen ergaben die eigentlichen Lignite eine Holzessigsäure, welche als Nebenprodukt in's Gewicht fällt.

Zur Bestimmung des Paraffins in Braunkohlentheer empfiehlt R. Höland [1]) die Verwendung von absolutem Alkohol.

In eine tarirte, möglichst kleine Retorte ohne Tubus werden 5 bis 10 Grm. des zu untersuchenden rohen Braunkohlentheeres gewogen. An den Hals der Retorte setzt man mit Hülfe eines durchbohrten Korkes ein etwa 20 Centim. langes Glasrohr als Kühler an, erhitzt für den Fall, dass Theer im Retortenhals beim Einwiegen sitzen geblieben, mit hochgebogenem Kühlrohr, lässt die Theerdämpfe den Theer in die Retorte zurückwaschen und destillirt darauf bis zur völligen Trockne. Das Destillat wird in 99,8proc. Aethylalkohol aufgenommen, ebenso mit solchem die Retorte und das Kühlrohr, unter Umständen unter Anwendung von Wärme, gut ausgespült, dann noch so viel Alkohol zugesetzt, dass die 20fache Menge Aethylalkohol zur Anwendung gelangt. Dem Gemisch setzt man noch so viel Braunkohlentheer von 0,850 bis 0,860 spec. Gewicht, welches, bei —2,5° längere Zeit erhalten, keine Paraffinausscheidung zeigt, zu, wie Theer angewandt war. Man erwärmt auf 50°, schüttelt kräftig durch (sollte ein Filtriren nöthig sein, so muss so viel Aethylalkohol zurückbehalten werden, wie zum Auswaschen des Filters nöthig) und lässt bei Lufttemperatur bis zu dieser abkühlen. Hierauf bringt man das die Mischung enthaltende Gefäss in Eiswasser und lässt es 2 Stunden darin abkühlen. Zum Filtriren bedient man sich zweckmässig eines Doppeltrichters, der in der Weise leicht hergestellt ist, dass man den Schnabel eines kleineren Trichters mit Hülfe eines darüber gezogenen Stück Gummischlauches so in den eines grösseren einpresst, dass er dicht schliesst. Während man das bei 100° getrocknete Filter in den innern kleinen Trichter bringt, füllt man die Wandungen zwischen beiden Trichtern mit Eiswasser und Eisstücken an, letztere in dem Maasse, wie sie zerschmelzen, durch neue ersetzend. Es empfiehlt sich, den Schnabel des grösseren Trichters mit Fliesspapier so zu umwickeln, dass das sich an den Wandungen niederschlagende Wasser nicht in das Filtrat laufen kann. Nun bringt man den Inhalt des Kolbens auf das Filter, dieses mit einer Glasscheibe bedeckend, sobald man nicht aufgiesst. Die in dem Kolben bleibenden Paraffinkrystalle spült man mit bei 0° gekühltem absoluten Aethylalkohol heraus und wäscht mit ebensolchem Alkohol so lange aus, bis im Filtrat kein Oel mehr nachweisbar ist. (Ist der ablaufende Alkohol ölfrei, so trübt er sich mit Wasser nicht mehr.) Man kann zur Auflockerung und zum besseren Auswaschen den Filterinhalt mit einem Glasstabe aufrühren, nur muss man vermeiden, dass sich die Temperatur wesentlich erhöht. Ist der Filterinhalt gut ausgewaschen, so lässt man etwas ablaufen, nimmt dann das Filter sammt Inhalt herunter und presst es vorsichtig zwischen Fliesspapier trocken. Zum Wägen bringt man das Paraffin zum grössten Theil vorsichtig in ein Wägeglas, stülpt das leere Filter darüber und trocknet bei 100°. Nach 2 Stunden kann gewogen werden. Mit dem im Wägeglase zusammengeschmolzenen Paraffin nimmt man in der üblichen Weise eine Schmelzpunktbestimmung vor. (?)

## Erdöl.

Erdölbildung. C. Engler und L. Singer [2]) haben in dem Druckdestillate des Fischthrans nun auch festes Paraffin und Schmieröl

1) Chemztg. 1893 S. 1410.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1449.

nachgewiesen. Weitere Versuche von E. Dieckhoff[1]) bestätigen die grosse Aehnlichkeit des Verhaltens des Drucköles und des natürlichen Erdöles gegen Schwefelsäure.

Erdölbildung bespricht Jahn[2]). Nach Ochsenius ist mit Mutterlaugensalzen geschwängertes Meerwasser plötzlich in das normale Meerwasser eingedrungen, während Andrussow das Eindringen von normal salzhaltigem Meerwasser in das verdünnte brackische Wasser annimmt, das Schlussresultat ist dasselbe, nämlich das Absterben einer ganzen Fauna und das Anhäufen von Thiercadavern am Meeresgrunde, wie die Engler'sche Theorie verlangt.

Erdölvorkommen in Italien[3]). Untersuchungen ergaben, dass bei dem gegenwärtigen Stande der Petroleumgewinnung in Italien die Wahrscheinlichkeit, eine grössere Produktion von reichlichem Erdöl oder von zur Petroleumerzeugung geeignetem Bitumen zu erzielen, nur in der Emilia, im Pescara- und im Lirithale besteht. Uebrigens ist die Qualität des Produktes in den zwei letzteren Lokalitäten eine derart ungenügende und oft auch durch fremde Substanzen verunreinigte, dass nur wenig Hoffnungen gehegt werden dürfen, daraus eine halbwegs bemerkenswerthe Menge Erdöl zu Leuchtzwecken herstellen zu können.

Erdölindustrie in Baku bespricht A. Leproux[4]). Der auf der Hütte ankommende sand- und wasserhaltige Rohstoff ist zunächst mechanisch zu reinigen, was durch Absetzen in hohen Cylindern, welche 500 Tonnen fassen, erfolgt; der untere Füllungsraum wird dabei mittels eines Schlangenrohres von den Kesseln aus erhitzt. Der gereinigte Rohstoff kommt dann in die Destillirkessel für Brennöle oder Kerosin und man erhält: 6 bis 7 Proc. Benzin, 30 bis 33 Proc. Kerosin Nr. 1, 8 bis 10 Proc. Kerosin Nr. 2, 45 bis 50 Proc. Rückstände (Mazout) und 10 bis 15 Proc. Gasverlust. Die Wärme zerlegt den Rohstoff in den Kesseln, an deren Boden sich ein schwerer Absatz bildet, und dieser ist unaufhörlich umzurühren; auch ist die Masse möglichst in der mittleren Höhe, nicht von unten zu erhitzen. Dies erreicht man durch ein durchlöchertes Rohr, in welches man auf 280 bis 300° erhitzten Dampf einführt und durch Kessel mit innerer Feuerung und zurückkehrender Flamme. Dieser sog. amerikanische Kessel verarbeitet 20 bis 25 Tonnen in 12 bis 18 Stunden. Ausserdem sind continuirliche Kessel im Gebrauch und alte werden mit Mazout gefeuert. Die Destillatgemenge sind dann chemisch zu reinigen. Zuerst behandelt man sie mit Schwefelsäure, um Theer und Wasser zu beseitigen und dann wäscht man mit Natroncarbonat, um die Phenole zu entfernen. Beides erfolgt in stehenden Cylindern, welche ein durchlochtes Rohr enthalten,

---

1) Dingl. 287 S. 41.
2) Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanst. 1892 S. 361.
3) Vereinsmitth. Beil. z. Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenw. 1893 S. 74.
4) Annal. des mines 1892 S. 117; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 330.

um mittels Luft die Masse umzurühren. Man verbraucht 0,6 bis 1,5 Proc. Schwefelsäure, die man noch heute aus italienischem Schwefel darstellt, aber auch die 50 Proc. haltigen Schwefelerze von Petrowsk zu benutzen beginnt. Die zweite Arbeit verlangt ungefähr 0,31 Proc. Natroncarbonat. Nach dieser Reinigung probirt man die Kerosine auf ihre Entzündlichkeit. Der Transport von Produkten, welche entzündliche Gase oder Dämpfe unter 28⁰ entwickeln, ist verboten; das wird gewöhnlich mit dem Apparate von Abel Pensky festgestellt. Der Oeltransport erfolgt in Cisternenwagen oder Booten, aber nach Indien z. B. in weissblechenen Kannen von 15 Kilogrm. Inhalt und für kleine Sendungen auch in Fässern. — Der Kesselrückstand (Mazout) besitzt eine Dichtigkeit von 0,910 bis 0,912. Er eignet sich demnach als Brennstoff, ganz besonders aber zur Darstellung von Schmierölen. Dabei kann man durch Destillation 25 Proc. Solaröl, 15 Proc. Spindelöl, 33 Proc. Maschinenöl, 20 Proc. Cylinderöl und 16 Proc. Theer gewinnen. Der erhitzte Mazout wird in gewöhnlich runden Kesseln mit Dampfeinspritzung destillirt. Beim Verlassen des Kessels verdichten sich die Dämpfe in U-förmigen Röhren und in jedem Untertheil derselben sammelt sich eine Oelart an. Jeder Kessel kann in 24 Stunden 6 bis 8 Tonnen verarbeiten. Der Dampf wird 250 bis 300⁰ heiss eingespritzt und ein jeder Kessel braucht 9 bis 10 Pferde Dampf. Der zur Feuerung dienende Theer bildet den Rückstand am Operationsende und wird mittels eines Dampfstromes in einen Behälter gebracht, wo er bei einer Temperatur von 200⁰ verbleibt, um nicht zu erhärten. Die in den Röhren angesammelten Destillate werden dann raffinirt, was in Blechbottichen von 8 bis 10 Tonnen Inhalt geschieht und wobei man 3,5 Proc. Säure und 1,5 Proc. Natroncarbonat verbraucht. — Die Verwendung des Mazout zur Dampfkesselfeuerung nimmt immer mehr zu. Er hinterlässt keine Aschenrückstände, ist leicht zu handhaben, mit einer Krücke sehr bequem zu vertheilen und sehr rein zu verwenden; bei gleichem Gewicht ist er viel vortheilhafter wie Steinkohle, denn 1 Kilogrm. verdampft 16,2 Kilogrm. Wasser. Dazu kommt, dass ein Mann 6 bis 10 Kessel bedienen kann. Heute wird in der ganzen Wolgagegend bis in die Nähe von Mosian Mazout fast ausschliesslich industriell angewendet. Am Kaspischen Meere ist dieser Stoff so billig, dass man ihn im Vergleich zu entfernten Gegenden wenig beachtet. Bei festen Dampfkesseln ist die Mazoutbenutzung leichter wie bei Lokomotivkesseln. Heute zieht man dem Zerstäuber mit runden concentrischen Kronen, ähnlich dem Injektor, die mit parallelen Platten vor, wie die Apparate Issaieff und Berezneff. Sie bestehen aus zwei flachrunden gegenüberliegenden Büchsen; in die obere fliesst die Naphtha aus einem 2 bis 3 Meter höher liegenden Reservoir, während der Dampf in der unteren Büchse ankommt. Der Injektor Issaieff liefert stündlich 50 bis 100 Kilogrm. Naphtha und der Apparat verbraucht ungefähr 0,4 Kilogrm. Dampf von 4 bis 5 Atm. auf 1 Kilogrm. Naphtha.

Persisches Erdöl. Nach A. F. Stahl[1]) tritt an verschiedenen Stellen in Persien Erdöl auf, es fehlt aber noch an sachverständigen Untersuchungen zur Erschliessung der voraussichtlich reichen Vorkommen.

Erdölgewinnung in Peru hat sich bereits soweit entwickelt, dass von hier der Bedarf Südamerikas bald gedeckt werden wird. — Das Oelvorkommen in Burma ist zwar nicht umfangreich, aber ausgiebig.

Erdöl auf Sumatra. Das Vorkommen liegt im Norden der Insel Sumatra, im Staate Laugkat und an der Strasse von Malacca. Ein niederländisches Syndikat ist bereits an der Arbeit. Die verschiedenen Concessionen erstrecken sich über ein Gebiet von 320 Quadratmeilen und das ganze Gebiet soll sehr reich an Oel sein. Das Oel ist klar wie Wasser, entflammt bei 83 bis 86° und verbrennt bei 124 bis 126°. Da das Feld an der Meeresküste liegt, so kann das Oel billig und ohne dass neue Röhrenanlagen nöthig sind, versandt werden.

Dekanaphten aus kaukasischer Naphta ist nach W. Rudevitsch[2]) identisch mit Menthonaphten von Berkenheim.

Californisches Erdöl. Erdöl findet sich besonders im südlichen Theil Californiens: Count Ventura und Los Angeles. 1888 wurden bereits 704619 Fass Rohöl gewonnen. Nach F. Lengfeld und E. O'Neill[3]) ist das Rohöl von Pico Canon dick, dunkelgrün, spec. Gew. 0,8414; die fractionirte Destillation ergab:

| Siedepunkt | Spec. Gewicht bei 15° | Brechungsexponent |
|---|---|---|
| unter 40° | 0,6344 | 1,3669 |
| 40 bis 50° | 0,6545 | 1,3760 |
| 70 „ 75° | 0,7108 | 1,3982 |
| 95 „ 100° | 0,7433 | 1,4134 |
| 120 „ 125° | 0,7598 | 1,4245 |
| 150 „ 155° | 0,7786 | 1,4344 |
| 170 „ 175° | 0,7934 | 1,4421 |
| 195 „ 200° | 0,8096 | 1,4500 |
| 220 „ 225° | 0,8268 | 1,4600 |
| 245 „ 250° | 0,8460 | 1,4720 |
| 270 „ 275° | 0,8556 | 1,4787 |
| 295 „ 300° | 0,8649 | 1,4824 |

Nach vorläufigen Untersuchungen enthält das Oel Benzolhomologe, Naphtene und Paraffine, steht also zwischen dem russischen und pensylvanischen Oele.

Apparat zur ununterbrochenen fractionirten Destillation von Erdöl und anderen Kohlenwasserstoffen von A. Mason (D. R. P. Nr. 66097). Die aus zickzackförmigen Rohrkörpern gebildete Retorte (Fig. 7) wird aus so viel einzelnen Theilen oder Kammern *abcd* zusammengesetzt, als die Anzahl

1) Chemztg. 1893 S. 1409.
2) Journ. f. prakt. Chemie 48 S. 148.
3) Americ. Chem. Journ. 15 S. 19.

der zu gewinnenden Bestandtheile beträgt; es kann die Retorte indessen auch aus einem durchgehenden Zuge (Fig. 8) gebildet werden. Die einzelnen Theile sind über einander und in einem besonderen Raume 1, 2, 3, 4 des Ofens angeordnet, welche durch Theilwände $z$ oder verengte Züge $z^1$ abgetheilt werden, durch welche hindurch die Theile mittels Rohrkrümmer $d^2$ verbunden werden. Die Retortentheile haben Halsansätze $e^1$, welche von den Rohrkrümmern $d^2$ abzweigen. Wenn die Theile zwei Rohrlängen in jeder Ofenkammer umfassen, so stehen die Hälse je mit einem besonderen Kühler $f$ in Verbindung, welcher nach einer Vorlage $a^1$ führt und durch eine Pumpe $g$ vervollständigt werden kann, um den Dampf abzusaugen und in dem Kühler ein Vacuum aufrecht zu erhalten. Aus der Vorlage gelangen die Produkte in einen Behälter $b^1$. — Jeder Theil der Retorte kann durch Heizgase erhitzt werden, welche in der Feuerung $h$ erzeugt werden; oder es kann eine besondere Feuerung in jedem Theil vorgesehen werden, oder es kann auch die Erhitzung durch Dampf in einem Dampfmantel $k^1$ erfolgen. Ein Sandbad $k^2$ dient zur Regelung der Hitze. Es empfiehlt sich indessen die Benutzung der Hitze einer Feuerung $h$ mit Schornstein und Schiebern, welche die Heizgase den bezüglichen Kammern zuführen oder dieselben absperren. Züge und Klappen $w$ ermöglichen die Regelung der Wärme der einzelnen Retortentheile nach den Temperaturen,

Fig. 7.

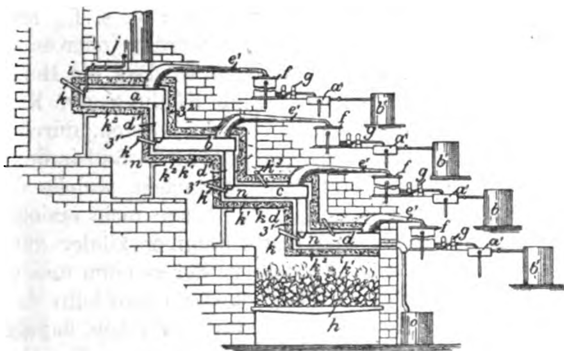
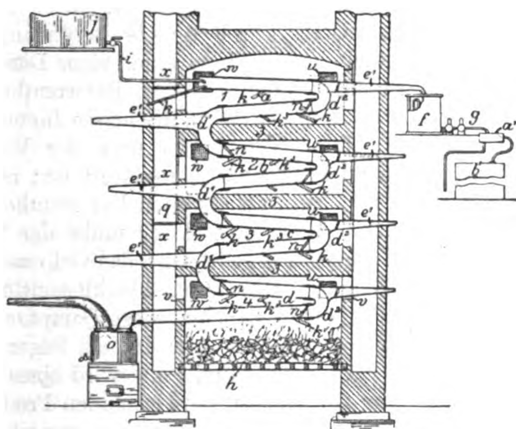


Fig. 8.



bei welchen die verschiedenen zu gewinnenden Produkte überdestilliren. Die auf einander folgenden Theile können für die schwereren Produkte, welche der Hitze eine längere Zeit ausgesetzt werden müssen, länger sein. Die Heizgase gelangen in den Schornstein entweder durch einen Kanal *v*, während der andere Kanal durch Schieber *x* geschlossen ist, und werden aus dem Abzug in die nächst höhere Kammer und von dieser in den Abzug auf der anderen Seite geleitet u. s. f., so dass die einzelnen Kammern nach einander geheizt werden, oder es kann die Absperrung jeder einzelnen Kammer erfolgen, so dass die Heizgase diese Kammer gar nicht durchstreichen. Eine Kühlung der Kammern kann durch Oeffnen von Luftkanälen *w* bewirkt werden, durch welche Luft in den einen oder anderen Abzug gezogen wird. Soll in den einzelnen Kammern eine verschiedene Temperatur herrschen, welche durch den Durchzug der Heizgase in regelmässigem Abzuge nicht erzielt werden kann, d. h. soll z. B. die erste und dritte Kammer kühler gehalten werden, ohne dass eine Temperaturabnahme in der zweiten und vierten Kammer eintritt, so werden die Schieber derart eingestellt, dass die Heizgase die erste und dritte Kammer nicht durchstreichen, dagegen durch die zweite und vierte Kammer ihren Weg nehmen. — Das Oel wird in ununterbrochenem geregelten Strom durch ein Zuleitungsrohr *i* dem oberen vorderen Ende des ersten Retortentheiles *a* aus dem Behälter *J* zugeführt; diesem Oelstrahl wirkt ein Dampfstrahl durch *k* entgegen, welcher die Zerstäubung des Oeles durch directe Berührung mit dem Dampf erleichtert. Eine derartige Einwirkung eines Dampfstrahles auf das zu zersetzende Produkt findet in jedem Retortentheil statt. Das so zerstäubte und vertheilte Oel wird die heisse Innenfläche der Retorte entlang getrieben, deren Temperatur nach der Verdampfungstemperatur des zu gewinnenden Produktes abgestuft ist; nachdem das Oel bei $d^1$ angelangt ist, tritt es in den zweiten Retortentheil über. Während der verdampfte Theil des Oeles, welcher unter der Wirkung des Vacuums steht, in den Kühler übergeht, tritt das Oel, welches in den nächsten Retortentheil übergeht, durch ein Abschlussgitter *n*, welches eine Art Verschluss bildet, der verhindert, dass Dampf aus einem Retortentheil in einen anderen übergeht. Auch in dem folgenden Retortentheil trifft das Oel gegen einen Dampfstrahl und wird einer grösseren Hitze unterworfen, die dem zunächst zu entwickelnden Produkt angepasst ist. So geht es fort, bis der letzte Retortentheil erreicht ist, aus welchem ein schwereres Theeröl oder ein anderer Rückstand in einen Behälter *o* abgelassen wird.

Erdöldestillation. Nach W. Schuchow und S. Gawrylow[1]) wird Erdöl oder Rückstände, welche durch *R* (Fig. 9) zufliessen, mittels einer Pumpe *B* unter hohem Druck durch in einem Ofen eingemauerte Schlangen *d* getrieben, dort einer hohen Temperatur ausgesetzt. Je nach den Grössen der Röhren, aus welchen die Schlangen

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 231.

hergestellt sind und je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeit diese Röhren durchströmt, wird sie entweder nur eine einfache Destillation durchmachen oder auch eine Zersetzung erleiden. Das Gemisch von Gasen, Dämpfen und von unverflüchtigter Flüssigkeit gelangt in ein cylindrisches Gefäss *A*; dort setzt sich die Flüssigkeit am Boden ab, die Gase und Dämpfe gelangen durch das Rohr *E* in

Fig. 9.

die Fractionsvertheiler und Kühler. Die Wechsel *M* und *P* dienen zur Herstellung des gewünschten Druckes. Behufs Erzielung einer besseren Scheidung der Flüssigkeit von den Gasen und Dämpfen kann der Cylinder *A* mit irgend welchen gepulverten Stoffen, wie Gusseisenstücke, Koks u. dgl. gefüllt werden. Je nach dem Zwecke der Destillation kann die sich setzende Flüssigkeit entweder durch das Rohr *D* und den Wechsel *P* einfach abgelassen werden oder mittels des Wechsels *Q* wieder zur Pumpe gelangen, wo sie sich mit dem frisch zufliessenden Destillationsgut vermengt und nochmals durch die Schlangen getrieben wird. Man kann auch einen Theil der zu destillirenden Flüssigkeit direct in den Cylinder *A* laufen lassen, wo selbe zur Dephlegmation der gebildeten Dämpfe beitragen wird. Bei der Destillation schwer siedender Rohölsorten und Rückstände werden durch den Wechsel *t* in die Saugöffnung der Pumpe leichte Erdöldestillate, wie Gasolin, Benzin eingeleitet; diese vermengen sich in der Pumpe mit dem Destillationsgut und gelangen zusammen in die Schlangen, um einen entsprechenden Destillationsprocess durchzumachen. In Folge der fortwährenden Circu-

lation wird die Bildung von Absätzen und Verkokung des Destillationsgutes an den Wänden verhindert. — Die Fractionsvertheiler bestehen aus einer beliebigen Zahl (je nach Anzahl der gewünschten Fractionen) von Cylindern *F*, welche auch beliebig gelegen sein können, müssen aber miteinander derart verbunden sein, dass die Destillatdämpfe immer in den Cylinder von unten einströmen und denselben oben verlassen. Die in den Cylinder *F* durch die Oeffnung *h* gelangenden Gase und Dämpfe werden mittels der durch's Rohr *K*, *k* und Schlange *n* hineingeleiteten Flüssigkeit gekühlt. Die Flüssigkeit wird vermittels der Brause *y* in die Dämpfe hineingespritzt und muss einen niedrigeren Siedepunkt besitzen als die zu condensirenden Dämpfe; also zum Verflüssigen von Petroleumdämpfen, welche einen Siedepunkt von über 100° aufweisen, wird als Kühlflüssigkeit Wasser benutzt. 1 Kilogrm. eingespritzten Wassers kann bei Verwandlung in Wasserdampf zum Condensiren von 8 Kilogrm. Petroleumdampf ausreichen. Die nicht condensirten Erdöldämpfe gehen mit dem Wasserdampf vermischt in einen weiteren Cylinder und werden einer neuerlichen Kühlung unterworfen. Dämpfe, welche in der Cylinderbatterie nicht condensirt werden konnten, gelangen aus dem letzten Cylinder durch's Rohr $E^2$ in das Gefäss *N*, wo selbe durch einen conischen Ansatz und mittels eines durch's Rohr *X* zugeführten Wasserstrahles endgiltig verflüssigt und durch das Rohr *m* weitergeleitet werden; das specifisch schwerere Wasser fliesst aus dem Rohre $S^1$ ab. Um eine stärkere Verflüssigung in den Kühlern zu erzielen, können die Cylinder *F* mit gepulvertem Materiale ausgefüllt werden. Die in den einzelnen Cylindern verflüssigten Destillate fliessen in heissem Zustande durch die Röhrchen *l* in Kisten $Q^1$, durch welche fortwährend Wasser geleitet wird. Die heisse Flüssigkeit wird dadurch bis zur erwünschten Temperatur abgekühlt und bei langsamem Wasserdurchfluss und grossen Dimensionen der Kisten trennen sich die abgekühlten Destillate leicht vom Wasser ab und werden mittels der Röhren *r* weitergeführt. Das specifische Gewicht der in den Cylindern *F* erhaltenen Condensationsprodukte wird durch die Menge der in dieselben hineingeleiteten Kühlflüssigkeit streng bestimmt.

Reinigung des Erdöles mit Schwefelsäure. Nach Versuchen von K. J. Lissenko[1]) übt die Concentration der zur Reinigung verwendeten Schwefelsäure auf die Leuchtkraft des Oeles keinen Einfluss aus.

Ueber die Destillation von Erdölrückständen mit dem Alexejew'schen Destillationsapparate stellte A. J. Meiro[2]) in den Nobel'schen Fabriken in Baku Versuche an. Er hält einen Ueberdruck von 6,06 bis 0,7 Atm. für besonders geeignet zur Zersetzung der Rückstände, dabei ist die Arbeit gefahrlos, erheischt also keine besonders

1) Zap. imp. russk. techn. obszcz. 27 Heft 6.
2) Zap. imp. russk. techn. obszcz. 27 Heft 4; Chemztg. 1893 S. 200.

sorgfältige Wartung. Das Hauptprincip der Zersetzungsapparate beruht auf der Ausnutzung der Wärme zum Verdampfen der destillirten Flüssigkeit und zum Ueberhitzen der gebildeten Dämpfe. Je nach Zweck der Destillation, ob man das Hauptaugenmerk auf die Gewinnung schwerer Kohlenwasserstoffe (Fette) richtet und nur eine geringe Menge leichter erzeugen will, oder aber ob man ausschliesslich leichte Kohlenwasserstoffe herzustellen beabsichtigt, müssen auch die Apparate verschieden gebaut werden. Im ersten Falle darf die Steighöhe der Dämpfe, d. h. die Entfernung zwischen der Verdampfungsfläche der Flüssigkeit und der Oeffnung im Helme, durch welche die Dämpfe in die Dephlegmationsapparate übergehen, nicht gross sein und man muss gleichzeitig bei der Errichtung der Dephlegmatoren darauf Rücksicht nehmen, dass in denjenigen, wo schwere Kohlenwasserstoffe verdichtet werden sollen, keine Ueberhitzung oder starke Zersetzung stattfinde; wenn man nur Benzin und Petroleum gewinnen will, soll entweder die Steighöhe der Dämpfe gross sein oder man muss für die Ueberhitzung sämmtlicher, sowohl leichter wie auch schwerer Kohlenwasserstoffe in den Dephlegmatoren sorgen. — Die Versuche waren hauptsächlich auf die Gewinnung von Erdölfetten aus den Rückständen der Schmieröldestillation gerichtet, wobei gleichzeitig auch leichtere Destillate, wie Benzin und Petroleum und Zwischenprodukte, insbesondere Solaröle, welche einer Umwandlung in Fette und Petroleum besonders stark widerstehen, erhalten wurden. Bei jeder Destillation gelangte eine andere Menge zur Verarbeitung von 50 bis 356 Hektokilogrm. und eine Destillation dauerte gewöhnlich über 20 Tage:

| Nr. | Dichte der Rückstände | Brennmaterial-aufwand | Fett-ausbeute | Zwischen-produkte | Petroleum und Benzin | Koks und Theer |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,912/914 | 24,6 | 15,7 | 60,7 | 13,2 | ? |
| 2 | 0,924/930 | 76,4 | — | — | 59,5 | ? |
| 3 | 0,920/930 | 29 | 41 | 1,5 | 34 | 17 |
| 4 | 0,912/914 | 23 | 47 | 17,5 | 23 | ? |
| 5 | 0,920/931 | 35 | 56,6 | 7,4 | 20,3 | 9,9 + 17 |
| 6 | 0,920/930 | 33 | 44,5 | 3,2 | 31,3 | 8,1 |
| 7 | 0,920/930 | 34 | 50,85 | 7,29 | 41,7 | — |
| 8 | 0,920/930 | 31 | 39,71 | 3,46 | 44,72 | ? |
| 9 | 0,920/930 | 27 | 29,44 | 2,1 | 30,3 | 10 |
| 10 | 0,920/930 | 30 | 26,32 | 4,23 | 34,1 | 9,8 |
| 11 | 0,920/930 | 46,2 | 42,71 | 4,74 | 35,06 | 12,76 |
| 12 | 0,920/930 | 52,4 | 42,63 | 1,68 | 44,92 | 4,82 |
| 13 | 0,912/914 | 84 | — | ? | 67,6 | ? |
| 14 | 0,912/914 | 80 | — | ? | 79 | ? |

Das Mineralfett, sowohl aus den Petroleum-, wie auch aus den Schmieröl-Destillationsrückständen gewonnen, war gleich nach dem Abgange aus dem Dephlegmator gelblich gefärbt, diese Farbe wurde nach einigen Stunden dunkler und bekam schliesslich einen grünlichen Stich. Des spec. Gewicht schwankte zwischen 0,870 und 0,928 und die Schmelztemperatur war im Durchschnitt bei 18 bis 20°; wenn man jedoch darauf hinarbeitete, höher schmelzende Fette zu erhalten (Nr. 6,

7, 8 und 9), gewann man auch solche mit einem Schmelzpunkt von 28 bis 34°. Das Fett bildet ein Gemenge von Oel und darin vertheilten Krystalltheilchen; letztere lassen sich durch einfaches Abpressen nicht abscheiden, trennen sich dagegen vom Oel bei der Extraction mit Aether und Weingeist und haben dann einen verschiedenen Schmelzpunkt (50 bis 70°), dürften also mit aus amerikanischem, galizischem u. s. w. Rohöl oder aus Braunkohlentheerölen gewonnenem Paraffin identisch sein. Bekanntlich hat man aus dem sehr niedrigen Erstarrungspunkt mancher russischer Schmieröle (bis unter —40°) auf eine andere chemische Zusammensetzung des kaukasischen Rohöles geschlossen; die Bildung von Paraffin beim Zersetzungsprocesse dürfte also als Beweis der Unrichtigkeit dieser Schlussfolgerung dienen. — Nach der Reinigung mit 10 bis 15 Proc. Schwefelsäure und Behandlung mit 1 Proc. Aetznatron in Form einer Lösung von 1 bis 2° Bé., nach dem Auswaschen, Durchlüften und Trocknen erhält man ein citronen- bis orangefarbenes Fett mit durchschnittlicher Dichte von 0,886 und durchschnittlichem Schmelzpunkt bei 23°; es ist zwar nicht so viscos, wie die Maschinenöle, emulsionirt sich aber mit Dampf und heissem Wasser sogar noch leichter, als die schwersten Schmieröle. Eine Paraffingewinnung aus diesem Fette dürfte wohl wegen der Zerbröcklung der Krystalle mit Schwierigkeiten verbunden sein, dagegen liesse es sich vielleicht als Ersatz für Vaseline verwenden; es hat zwar keine besonders hohe Schmelztemperatur, aber seinem ganzen Verhalten nach steht es den natürlichen Vaselinen sehr nahe, trotz vierjähriger Beobachtung konnte Meiro eine Scheidung der festen Bestandtheile von den flüssigen nie bemerken; das Material dürfte viel billiger herzustellen sein als Vaseline. — Die gewonnenen Petroleumdestillate wurden zuerst mit Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt, dann mit Wasser gewaschen und destillirt, wobei man die bis 270° übergehenden Fractionen sammelte und einer nochmaligen Waschung mit Wasser unterzog; man erhielt auf diese Weise vom gesammten Petroleumdestillat 45 bis 76 Proc. gereinigtes Petroleum; letzteres war mehr oder weniger gefärbt; dasjenige, welches durch Zersetzung von Petroleum-Destillationsrückständen gewonnen war, hatte eine lichtere Farbe als aus Schmierölrückständen erzeugtes. Der Entflammungspunkt schwankte zwischen 28 und 41°. In Leuchtkraft, Verbrauch für Zeiteinheit und Sinken der Flamme steht das Zersetzungspetroleum dem gewöhnlichen nicht nach; im Geruch war es dem amerikanischen ähnlich. — Der im Apparate zurückbleibende Theer hatte eine Dichte von 0,983—0,960—0,940 und sogar niedriger.

Zersetzungserdöl. Nach Jemenow[1]) besteht der Ragosin'sche Apparat aus 2 Theilen, welche mit directem Feuer beheizt werden; der untere Theil dient zum Verdampfen des Rohproduktes, der obere zur Zersetzung der Dämpfe, welche in einem colonnenartigen Dephlegmator mit horizontalen Scheidewänden aufgefangen werden. Als

1) Zap. imp. russk. techn. obszcz. 27 Heft 7; Chemztg. 1893 S. 265.

Heizmaterial genügen 12 Proc. des Destillationsgutes. Das rohe Zersetzungspetroleum hat einen höheren Entflammungspunkt, als ein Fractionirungspetroleum von derselben Dichte. Je höher das spec. Gewicht, desto kleiner der Unterschied der Entflammungspunkte beider Petroleumgattungen. Die Siedepunkte des Zersetzungspetroleums sind bei gleichen spec. Gewichten ebenfalls etwas höher, als die des gewöhnlichen Petroleums. Die niedrigste Siedetemperatur liegt bei 100° und entspricht einem spec. Gewichte von 0,755, die höchste beträgt etwa 310° und entspricht einer Dichte von 0,850. Besonders interessant ist der Vergleich der Differenzen zwischen Entflammungs- und Entzündungspunkt, einerseits beim Fractionirungs-, andererseits beim Zersetzungspetroleum. Diese Differenz ist für das Zersetzungspetroleum (I) grösser in den niedriger siedenden Antheilen, dagegen in den höher siedenden Destillaten ist sie grösser beim gewöhnlichen Petroleum (II).

| Spec. Gewicht . . | 0,760 | | 0,770 | | 0,780 | | 0,800 | | 0,820 | | 0,850 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Entflammungspunkt | 3 | 15 | 6 | 20 | 9 | 25 | 15 | 40 | 27 | 63 | 80 | 100 |
| Entzündungspunkt | 4 | 20 | 8 | 25,5 | 12½ | 31 | 22 | 47 | 38 | 72 | 95 | 110 |
| Differenz . . . . | 1 | 5 | 2 | 5,5 | 3,5 | 6 | 7 | 7 | 11 | 9 | 15 | 10 |

Das Zersetzungspetroleum ist also auch weniger flüchtig als das gewöhnliche Leuchtöl, was besonders beim Vergleich der leichten Destillate beider Petroleumgattungen hervortritt. Als charakteristische Eigenschaft des Zersetzungspetroleums erscheint sein unangenehmer Geruch und die gelbe Farbe; schwach gefärbt sind nur die leichten Theile bis ungefähr 0,800, bei 0,830 spec. Gew. erhält es einen grünlichen Schiller und über 0,840 hat es Bierfarbe. Aus Schmieröldestillationsrückständen bei Entnahme der zwischen 0,750 und 0,845 übergehenden Destillate kann man 20 bis 25 Proc. Zersetzungspetroleum von einer Durchschnittsdichte 0,816 und mit einem Entflammungspunkt bei 50° gewinnen. Aus Petroleumdestillationsrückständen, wenn man den Theer zwischen 0,760 und 0,845 spec. Gew. zusammennimmt, lassen sich 65 Proc. Zersetzungspetroleum mit einem Entflammungspunkt bei 55° und von einem durchschnittlichen spec. Gew. 0,814 erzeugen. Man erhält nämlich von den einzelnen Antheilen:

| | Durchschnitts-dichte | Entflammungs-punkt | Proc. der Rückstände | Proc. auf Rohöl bezogen |
|---|---|---|---|---|
| von 0,760 bis 0,770 | 0,766 | 18° | 2 | 1,2 |
| „ 0,770 „ 0,780 | 0,776 | 22° | 3 | 1,8 |
| „ 0,780 „ 0,790 | 0,785 | 28° | 5 | 3 |
| „ 0,790 „ 0,800 | 0,795 | 34° | 6 | 3,6 |
| „ 0,800 „ 0,810 | 0,804 | 43° | 8 | 4,8 |
| „ 0,810 „ 0,820 | 0,815 | 57° | 10 | 6 |
| „ 0,820 „ 0,830 | 0,826 | 70° | 11 | 6,6 |
| „ 0,830 „ 0,840 | 0,836 | 82° | 12 | 7,2 |
| „ 0,840 „ 0,845 | 0,842 | 87° | 7 | 4,2 |

Bei der fractionirten Destillation des Rohöles nimmt man noch die Antheile von 0,855 spec. Gew. und sogar darüber ins Petroleum hinein;

beim Zersetzungspetroleum lassen sich diese Destillate dem Leuchtöle nicht beimengen, da selbe eine höhere Viscosität besitzen, als die entsprechenden Antheile des Fractionirungsöles; schon ein Destillat des Zersetzungspetroleums von 0,845 spec. Gew. hat eine gleiche Viscosität, wie die Fraction des Roherdöls von 0,855 Dichte. Der Verlust, den man durch das Nichthineinnehmen der schwereren Destillate erleidet, wird dadurch ersetzt, dass man auch solche leichte Antheile dem Leuchtöle beimengen kann, welche, im unzersetzten Zustande dem Petroleum beigemengt, letzteres feuergefährlich machen möchten: ein Fractionsdestillat des russischen Erdöles von der Dichte 0,780 entflammt bei 9°, während vom Zersetzungspetroleum sogar ein noch leichterer Antheil mit einem spec. Gew. 0,760 erst bei 15° entflammt. Bei der Reinigung des rohen Zersetzungspetroleums steigen noch die Entflammungs- und Entzündungstemperatur und die Dichte sinkt, es gewinnt also sowohl an Feuersicherheit, als auch an Leuchtvermögen. Während aber beim gewöhnlichen Petroleum der Entflammungs- und Entzündungspunkt nach der Reinigung um so mehr steigt, je grösser seine Dichte ist, ist beim Zersetzungspetroleum das Entgegengesetzte der Fall, die grösste Steigerung des Entflammungs- und Entzündungspunktes ist nach der Reinigung bei den leichtesten Destillaten zu bemerken. Das gereinigte Petroleum zeigt auch keinen Dichroismus; hat einen aromatischen Geruch; Schwefelsäure und Aetznatron sind aber zur Reinigung des Zersetzungspetroleums ungeeignet; man müsste zur Erzielung einer lichten Farbe sehr viel davon verwenden und die übrigen Eigenschaften werden dabei wenig beeinflusst, die Dichte nimmt sogar nach der Behandlung mit Schwefelsäure zu; ein Petroleum von 0,815 spec. Gew. hatte nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Natronlauge und nach dem Waschen eine Dichte von 0,820. Das Zersetzungspetroleum dürfte ein grösseres Leuchtvermögen besitzen, als das jetzige kaukasische, weil seine Dichte niedriger ist, andererseits aber hat es höhere Entflammungstemperatur als amerikanisches, dürfte also der Feuersicherheit halber auch letzterem vorzuziehen sein.

Satzfangvorrichtung für Erdöl. C. Schmidt (D. R. P. Nr. 70963) empfiehlt beim Abziehen von Erdöl u. dgl. in die Rohrleitung einen Satzfang einzuschalten [1]).

Ausströmen brennbarer Gase im Stadtgebiet von Wels in Oberösterreich bespricht A. Iwan [2]). Die Welser Gasquellen wurden gegen Ende des Jahres 1891 gelegentlich einer Bohrung, welche der dortige Handelsgärtner Ammer, um artesisches Wasser zu erhalten, durchführen liess, aufgefunden. Das Gas, welches mit einem leise zischenden Geräusche aus dem Bohrloche gleichmässig entweicht, ist geruchlos, brennt mit röthlich-gelber oder auch bläulicher Flamme, welche unter Druck mehr weisslich wird und besitzt eine ziemlich hohe

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *607.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 54.

Heiz- und Leuchtkraft. Seit dieser Zeit gibt das Bohrloch gleichmässig täglich 160 Kubikm. Gas, welches zum Heizen und Beleuchten des Hauses verwendet wurde. Darauf sind noch mehrere Bohrlöcher niedergetrieben, welche täglich 100 bis 150 Kubikm. Gas liefern.

## Leuchtgas.

Brand im Kohlenschuppen der Gasanstalt in Danzig beobachtete Kunath[1]). Er fordert, dass ein Kohlenschuppen eine trockene, feuersichere Sohle haben muss, sich in demselben keinerlei Holzwerk befinden darf, das von den Kohlen verschüttet werden kann, und der Einbau von Kanälen oder Schloten vermieden wird. Statt dessen werden 5 Centim. weite eiserne Untersuchungsröhren eingesetzt. Bei etwaigen Bränden muss der Brandherd so lange gedeckt erhalten werden, bis dessen Eingrenzung gelungen ist, weil beim Aufbrechen desselben durch den Luftzutritt der Brand sich mit Schnelligkeit nach der entgegengesetzten Seite ausbreitet. Zum Abdecken ist feine Kohle zu verwenden, die, da die Erhitzung immer in der Feinkohle beginnt, als nächstliegendes Material geeignet ist, die Flammenbildung, allerdings nur auf Zeit, zu ersticken. (Vgl. J. 1892. 49.)

Retortenöfen will H. J. Zubr[2]) mit Schiebern zur leichteren Regelung der Luftzufuhr versehen.

Zur Ausnutzung der abziehenden Verbrennungsgase von Retortenöfen werden in der Gasanstalt Toulouse nach Brouardel und Brandt[3]) die Gase unter Dampfkessel geleitet. Sie treten mit 700° unter die Kessel und entweichen mit 300°. 12 Retortenöfen mit Generatorgasfeuerung entgasen je 8000 Kilogrm. Kohlen in 24 Stunden und verbrauchen 15 Proc. oder für 12 Oefen 10400 Kilogrm. Koks. Von dem Brennwerth derselben wurden stündlich 585000 W.-E. zur Dampfentwicklung verwerthet, so dass mit dem überschüssigen Dampf noch elektrisches Licht o. dgl. erzeugt werden könnte.

Retortenofen. Um nach A. Kiesewalter (D. R. P. Nr. 66912) bei Retortenöfen eine gleichmässige Wärmevertheilung bez. Verbrennung zu erzielen, werden einzelne am äusseren Ofen regelbare Lufterwärmungskanäle angeordnet, und zwar für jeden Verbrennungsluftschlitz im Herde je ein Lufterwärmungskanal.

Mechanische Vorrichtungen zum Füllen und Laden der Retorten, besonders die Lademulden bespricht Gellendien[4]).

Yeadon's drehbare Retorte wird von D. M. Nelson[5]) günstig besprochen (J. 1892. 54); es soll damit mehr und reicheres Gas erzielt werden als mit gewöhnlichen Retorten.

---

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 474.
2) Gastechniker 20 S. *125.
3) Journ. usines à gas 16 S. 370.
4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 470.
5) Gasworld 19 S. 233.

Geneigte Retorten haben sich nach D. Terrace[1]) in Middlesbrough bewährt. (Vgl. J. 1892. 53.)

Cozeöfen nach E. Drory lobt E. Körting[2]). Fragliche Anlage hat drei verschiedene Feuerungen: 1) Halbgasfeuerung ohne Vorwärmung der Secundärluft, mit der Feuerthür zunächst dem niederen Ende der Retorten. Diese Oefen verbrennen 17 bis 18 Proc. Unterfeuerung, ohne dabei genügend heiss zu werden. Eine zweite Sorte Oefen hat den gleichen Feuerraum, aber eine ausgiebige Vorwärmung der Secundärluft. Hitze bedeutend höher, Unterfeuerung 15 bis 16 Proc. Beiden Constructionen gemeinsam ist der Uebelstand, der allen Rostöfen anhaftet, dass die Hitze da am grössten ist, wo sie keinen Nutzen, sondern nur Schaden anrichtet, nämlich zwischen den Formsteinen, die den ganzen Einbau tragen. Daher die häufigen Reparaturen und die verhältnissmässig geringe Dauer des Einbaues. Bei den Coze-Oefen ist dies doppelt schädlich, weil der Feuerungsraum nach hinten ansteigt und so der Flamme vollen Spielraum gewährt, um die Scharmotte zusammenzuschmelzen. Ferner ist das häufige Aufmischen, Feuermachen und Nachfeuern bei diesen Oefen sehr anstrengend, zeitraubend und dementsprechend theuer. Beide Fehler sind mehr oder weniger vermieden bei dem dritten Systeme, Coze-Oefen mit Generator und Regeneration. Die Temperatur ist gleich der bei der zweiten Sorte, Unterfeuerung 13 bis 14 Proc. Die Gefährdung des Einbaues durch die hohe Temperatur an der unrechten Stelle fällt fort, weil die Verbrennung der Generatorgase unmittelbar unter den Retorten stattfindet. Das Nachfeuern macht wenig Arbeit, denn der Koks fällt aus der Retorte durch einen Trichter direct in die Feuerthür des Generators. Aufgemischt wird die Feuerung überhaupt nicht, statt dessen braucht nur einmal in 24 Stunden der Rost ausgeschlackt zu werden, die Feuerthür für diesen Zweck befindet sich aber unten an der entgegengesetzten Seite, wo der Heizer viel bequemer und ungestörter arbeiten kann. Es ist daher die Arbeit bei dieser Art der schrägen Oefen weit leichter, als bei den beiden anderen und dementsprechend billiger. (Vgl. J. 1892. 53.)

Ladevorrichtung für Gasretorten beschreibt E. Dicke[3]), — J. Kämmerer (D. R. P. Nr. 69 141 u. 69 977), — C. Carpenter[4]) — und G. Little[5]).

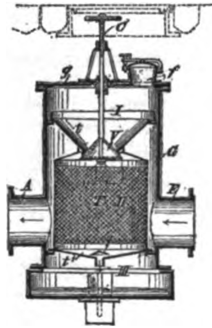
Theerverdränger für Gasvorlagen von R. Fleischhauer (D. R. P. Nr. 69 434).

Gasreinigung. Nach M. Dabrowski (D. R. P. Nr. 69 142) ist ein mit zwei Flantschenstutzen *A* und *E* (Fig. 10) für Ein- und Austritt des Gases versehenes und mit Deckel *g* verschlossenes Gehäuse *G* durch trichterförmig zulaufende Scheidewände in drei übereinander

1) Gastechniker 21 S. 5.
2) Gastechniker 20 S. 171.
3) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. *565.
4) Gasworld 18 S. 684.
5) Gasworld 19 S. 264.

liegende Abtheilungen getheilt, von denen die oberste I zum Einfüllen von Chlorcalcium dient, durch den verschliessbaren Trichter *f* gefüllt und durch ein mittels des Handrades *C* zu bewegendes Kegelventil *V* während des Füllens gegen die Abtheilung II abgeschlossen wird. In dieser letzteren ist ein Drahtkorb *T* derart eingesetzt, dass dessen Böden $t^1$ die Scheidewand zwischen der Abtheilung II und III bildet und dass derselbe mit der Abtheilung III, welche zum Sammelraum für die sich bildende Chlorcalciumlösung bestimmt ist, durch eine mit Drahtgeflecht überdeckte Oeffnung *l* in Verbindung steht. Das durch das Rohr *E* in das Gehäuse *G* des Apparates, der nahe dem Gaserzeuger in die Gasleitung eingeschaltet wird, einströmende Leuchtgas kommt mit der aus Abtheilung I, der Kegelgestalt des Ventils *V* zufolge, gegen die Siebmaschen des Drahtkorbes *T* herabfallenden Absorptionsmasse in unmittelbare Berührung und wird durch dieselbe getrocknet und gereinigt.

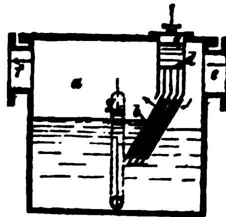
Fig. 10.



Der Condensationsapparat für Leuchtgasfabriken von P. Dvorkovitz (D. R. P. Nr. 68 081) besteht aus concentrisch angeordneten Cylindern, von denen der innere für den Luftzutritt bestimmt und der äussere mit Rohrleitungen für Wasser versehen ist. Es kommt demnach bei diesem Condensator sowohl Luft- als auch Wasserkühlung zur Anwendung.

Theer- und Ammoniakabscheider. Nach J. Götz (D. R. P. Nr. 70 190) sind in einem unten hydraulisch abgeschlossenen Behälter *a* (Fig. 11) rinnenartig durchbrochene Bleche *b* schräg angeordnet, welche mit der zum Bewässern verwendeten Flüssigkeit benutzt werden; diese letztere wird den Blechen unter einem bestimmten, mässigen Druck durch die in dem Wasserkasten *c* für jede darunter liegende Rinnenblechabtheilung angeordneten kleinen Oeffnungen *d* in feiner Vertheilung zugeführt. Das Gas tritt bei *e* in den Apparat, durchzieht die verschiedenen Rinnen und Bleche und tritt auf der entgegengesetzten Seite bei *f* aus, wobei durch die Richtungsänderungen, welche der Gasstrom erfährt und durch die Berührung des Gases mit stark benetzten Flächen und Kanten eine vollkommene Theer- und Ammoniak-Ausscheidung bewirkt wird. Durch Senken bezw. Erhöhen des Flüssigkeitsspiegels mittels eines Umlaufs *g* kann die freie Rinnenlänge der Bleche nach Wunsch geändert werden.

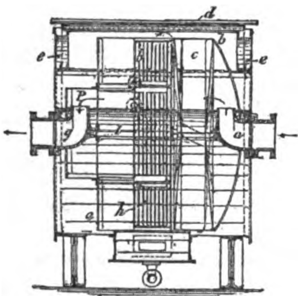
Fig. 11.



Gaswäscher von M. Hempel (D. R. P. Nr. 69 604). Das Gas strömt durch den Kniestutzen *a* (Fig. 12) in die nach Art der

Gasuhrtrommeln construirten Trommel *b*, versetzt dieselbe in Drehung, tritt dann in den durch den Deckel *d* mittels Wasserverschlusses *e* luftdicht verschlossenen und mit Ammoniakwasser gefüllten Gehäuseraum *c* und von da durch die aus übereinander geschichteten Horden bezw. aus Rahmen mit einem System concentrisch um die Welle *l* angeordneter Holz- oder Metallleisten bestehende polygonal gestaltete Hordentrommel *h*. Indem durch das durchströmende Gas die Trommel *b* in Rotation versetzt wird, theilt sie diese der mit ihr auf gemeinsamer Welle *l* aufgekeilten Hordentrommel *h* mit, wodurch die Leisten der letzteren auf den passirenden Gasstrom eine Stosswirkung ausüben, die denselben zwingt, seinen Theer- und Ammoniakgehalt niederzuschlagen, und zugleich, durch das Ammoniakwasser geführt und dasselbe beim Eintauchen scheidend, eine vollkommene Waschung erfahren und zu weiterer Aufnahme von Theer und Ammoniak bereit auftauchen. Die Zahl der Trommelumdrehungen und somit das mehr oder weniger rasche Durchführen der Hordentrommel durch das Waschwasser entspricht somit der Menge bezw. der Geschwindigkeit des zugeführten Gases, welches schliesslich durch die Seitenwandungen der Hordentrommelwand *o* in das Innere der Haube *p* und aus dieser durch Rohr *g* in die Leitung tritt.

Fig. 12.




W a s c h v o r r i c h t u n g f ü r G a s e. Nach E. K ö r t i n g (D. R. P. Nr. 65524) werden die zu reinigenden Gase durch eine Reihe Waschgefässe geleitet und von deren Tauchröhren unter Wasser geführt. Hierbei nehmen die Tauchröhren von Gefäss zu Gefäss an Zahl zu, an Durchmesser dagegen ab. Dadurch wird eine immer innigere Berührung der Gase mit den Waschwässern und eine dementsprechend zunehmende Reinigung der Gase bewirkt.

G a s w a s c h e r. Um nach E. L e d i g (D. R. P. Nr. 66193) die Leistungsfähigkeit der Gaswaschapparate mit schwingenden Doppelsystemen abwechselnd in das Waschwasser eintauchender Flächen zu erhöhen, ist die Einrichtung getroffen, dass bei dem Eintauchen der waschenden Flächen in das Waschwasser durch oberhalb der Systeme angeordnete flache Gefässe mit siebähnlich durchlochten Böden ein Theil des Waschwassers aufgenommen, mitgehoben und diese gehobene Wassermenge während der Zeit der Erhebung über dem Wasserspiegel zum Berieseln der waschenden Flächen verwendet wird.

V o r r i c h t u n g z u r s e l b s t t h ä t i g e n S p ü l u n g der Scrubbereinlagen von R. F l e i s c h h a u e r (D. R. P. Nr. 68844).

D i e H o l z h o r d e f ü r G a s r e i n i g e r von G. Z s c h o c k e (D. R. P. Nr. 66052) besteht aus Holzschienen, welche oben und unten

abgerundet sind, nach unten verjüngt zulaufen und daselbst so ausgeschnitten sind, dass sich flache Spitzen bilden, welche bei je zwei neben einander liegenden Holzschienen wechselseitig vorstehen.

Entfernung des Theeres aus dem Leuchtgas nach Pelouze und Audouin und Drory (J. 1890. 116) lobt W. Leybold[1]).

Gasreinigung in England nach C. Carpenter[2]) und J. G. Hawkins[3]).

Versuche über den Cyangehalt der Gasreinigungsmassen und den Einfluss des Ammoniaks bei der Regeneration wurden von Burschell[4]) so angestellt, dass von den zur Regeneration gelangenden gesättigten Massen jeweils ein kleinerer Haufen abgetheilt wurde, der noch durch Anfeuchten kalt gehalten werden konnte. Nach der Regeneration wurde der Blaugehalt beider Proben bestimmt und verglichen. 20 Grm. der lufttrockenen, feinst gepulverten und gesiebten Masse wurden in einem kleinen Becherglase mit Wasser angefeuchtet und mit 20 Kubikcentim. Kalilauge (1 : 2) versetzt, durch Umrühren mit dem Glasstab Lauge und Masse innig gemischt. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Inhalt des Becherglases in ein 250 Centim.-Kölbchen gespült, gut durchgeschüttelt, 100 Kubikcentim. abfiltrirt und diese in warme Schwefelsäure gegossen, welcher vorher etwas Eisenalaunlösung zugesetzt war. Das ausgefällte, auf einem Filter gesammelte und leicht ausgewaschene Blau, welches 8 Grm. Masse entsprach, wurde sammt Filter in Wasser vertheilt und nach Drehschmidt (J. 1892. 444) weiter untersucht. Von jeder Masse wurden zwei Analysen angefertigt; die erhaltenen Schlusszahlen an verbrauchter $^1/_{20}$ n. Ammoniumrhodanidlösung stimmten häufig genau überein, meist war die Differenz nur $^1/_{10}$ Centim. und nur in wenigen Fällen war dieselbe etwas höher.

Versuch I. Eine ältere Masse wurde beim Ausbringen aus dem Kasten in zwei Theile getheilt. Nr. 1 wurde am zweiten Tag gesiebt und ausgeworfen, Nr. 2 feucht regenerirt. Probe Nr. 1 enthielt 4,624 Proc. Blau; Nr. 2 enthielt 5,177 Proc., mithin 0,553 Proc. Blau mehr.

Versuch II. Aeltere Masse wie bei Versuch I behandelt, Probe Nr. 3 5,027 Proc., Probe Nr. 4 (feucht regenerirt) 6,233 Proc., mithin Nr. 4 mehr 1,206 Proc.

Versuch III. Neue Masse wie bei Versuch I behandelt. Nr. 5 enthielt 2,979 Proc., Nr. 6 — 4,268 Proc., also mehr 1,289 Proc.

Versuch IV. Aeltere Masse. Probe Nr. 7 wurde sofort gesiebt und ausgeworfen; sie enthielt 3,640 Proc. Blau. Probe Nr. 8 wurde noch mit etwas Wasser besprengt, sie zeigte einen Blaugehalt von 3,731 Proc., also mehr 0,091 Proc.

Versuch V. Alte Masse. Probe Nr. 9 nach eintägigem Lagern gesiebt und ausgeworfen. Nr. 10 feucht regenerirt. Nr. 9 enthielt 5,527 Proc., Nr. 10 — 5,723 Proc., also etwa 0,2 Proc. mehr.

---

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 585.
2) Gastechniker 19 S. 174.
3) Gasworld 19 S. 292.
4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 7.

Versuch VI. Jüngere Masse. Ein kleiner Theil Probe Nr. 11 nach eintägigem Lagern gesiebt, der grössere Theil, Nr. 12, sofort gesiebt und ausgeworfen. Nr. 11 — 2,916 Proc., Nr. 12 — 3,036 Proc. Blau. Mehr 0,12 Proc.

Versuch VII. Alte Masse. Ein Theil Probe Nr. 13 sofort gesiebt und ausgeworfen. Nr. 14 feucht regenerirt. Nr. 13 enthielt 4,907 Proc. gegen 5,580 Proc. in Nr. 14. Mithin Nr. 14 mehr 0,673 Proc.

Versuch VIII. Neue Masse wie Versuch VII behandelt. Nr. 15 enthielt 3,084 Proc., Nr. 16 (feucht) 3,655 Proc., mithin mehr 0,571 Proc. Blau.

| Versuch Nr. | Probe Nr. | Blaugehalt | |
|---|---|---|---|
| | | in 100 Theilen Reinigungsmasse | mehr in der zweiten Probe |
| I | 1<br>2 | 4,624<br>5,177 | 0,553 |
| II | 3<br>4 | 5,027<br>6,233 | 1,206 |
| III | 5<br>6 | 2,979<br>4,268 | 1,289 |
| IV | 7<br>8 | 3,640<br>3,731 | 0,091 |
| V | 9<br>10 | 5,527<br>5,723 | 0,196 |
| VI | 11<br>12 | 2,916<br>3,036 | 0,120 |
| VII | 13<br>14 | 4,907<br>5,580 | 0,673 |
| VIII | 15<br>16 | 3,084<br>3,655 | 0,571 |

Da die Versuche zugleich eine Untersuchung der Betriebsverhältnisse des in Rede stehenden Gaswerkes bezweckten, so waren auch die Versuche I, II und III ganz der üblichen Behandlungsweise der Reinigungsmasse angepasst. Die Masse war hierbei, wie sie aus dem Kasten kam, auf Haufen geblieben, um, wie es die verfügbaren Arbeitskräfte zuliessen, am andern Tag gesiebt und zur Regeneration ausgebreitet zu werden. Die Erwärmung der Masse war bei dieser Arbeitsweise eine bedeutende; die gefundenen Differenzen im Blaugehalt sind verhältnissmässig grosse. Die Versuche IV und VI ergaben zwar nur eine kleine Differenz im Blaugehalt der Proben, doch lassen sich dieselben leicht erklären. Bei Versuch IV war der mit Wasser besprengte Theil sehr gross, jedoch nur wenig Wasser verwendet, dazu die Masse noch sehr kräftig regenerirend, so dass man sich von vornherein kein günstiges Resultat aus dem Versuch versprach. Bei Versuch VI war die später gesiebte Menge nur gering, die Erhitzung der Masse konnte also keine bedeutende sein. Die Versuche VII und VIII mit Differenzen von über 0,5 Proc. im Blaugehalt dürften dagegen wieder als sehr günstige zu bezeichnen sein, so dass ein Einfluss des Ammoniaks auf den Blaugehalt der Massen als erwiesen erachtet werden muss. Es bringt also die An-

wesenheit von Ammoniak bei der Reinigung des Leuchtgases eine zweifache Rhodanbildung in der Masse mit sich. Während aber eine Verminderung derselben im Reinigerkasten nicht erreicht werden kann, so dürfte aus dem Mitgetheilten hervorgehen, dass wenigstens die Rhodanbildung bei der Regeneration wenn auch nicht vermieden, so doch vermindert werden kann, indem man 1) eine zu hohe Erhitzung der Massen zu verhüten und 2) das schädliche Ammoniak möglichst bald zu entfernen sucht. Beides wird dadurch erreicht, dass die Massen bei thunlichst hohem Feuchtigkeitsgehalt möglichst bald nach dem Ausbringen aus dem Kasten gesiebt und in möglichst flacher Schicht zur Regeneration ausgebreitet werden. Dabei ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass ältere Massen nicht so viel Wasser zu binden vermögen als wenig gebrauchte Massen, so dass leicht durch das bei der Absorption des Schwefelwasserstoffs entstehende Wasser unangenehme Störungen verursacht werden können, und dass durch das sofortige Sieben der Masse oft lebhafte Regeneration eingeleitet wird, so dass, wenn nicht kräftige Lüftung zugleich stattfindet, die eintretende Temperaturerhöhung gleichwohl Rhodanbildung begünstigt. — Eine nicht unbeträchtliche Menge Cyan entzieht sich der Absorption im ersten Reinigerkasten, während Ammoniak und Schwefelwasserstoff zum grossen Theil absorbirt werden. Es gelangt also Cyan in jene Theile der Reinigung, in welchen kein Schwefelwasserstoff und nur Spuren von Ammoniak vorhanden sind. Die frische Reinigungsmasse an diesen Stellen vermag infolge ihres Eisenoxydgehaltes Cyanverbindungen des Eisenoxydes zu bilden, welche von Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Rhodan verwandelt werden können, hierzu vielmehr eine erhöhte Temperatur bedürfen, wie dieselbe sich bei der späteren Regeneration einstellt, und diese Antheile von Cyan sind es, welche durch entsprechende Behandlung der Reinigungsmasse als Blau nutzbar gewonnen werden können, auch in Gaswerksbetrieben mit ungenügender Waschung des Gases.

Zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgas leitet es Goodno[1]) durch mit angefeuchteten Schwefelblumen oder stark schwefelhaltiger alter Reinigungsmasse gefüllte Reiniger. Der Schwefelkohlenstoff soll durch den Schwefel zurückgehalten werden. Versuche ergaben, dass der Gehalt an Schwefel im fertigen Gas um 40 bis 70 Proc. seines gewöhnlichen Betrags vermindert wurde.

Oelgas aus russischem Erdöl. V. B. Lewes[2]) erhielt bei der Destillation von russischem sog. Destillatöl bei verschiedenen Temperaturen:

---

1) Gasworld 18 S. 296.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1892 S. 584; Gasworld 18 S. 483 u. 567.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temperatur der Retorte °C. | 500° | 700° | 900° | 1000° |
| Gas, Kubikfuss von 1 Gallone Oel | 12 | 60 | 72 | 84 |
| Rückstände, Proc. | 59,1 | 22,7 | 12,7 | 11,8 |
| Leuchtkraft für 5 Kubikfuss und Kerzen | 54,8 | 50,7 | 57,1 | 42,2 |
| „ „ 1 Gallone Oel | 131,5 | 608,4 | 822,2 | 708,9 |
| Zusammensetzung des Gases: | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Kohlenwasserstoffe, ungesättigt | 39,13 | 36,56 | 36,55 | 22,04 |
| „ gesättigt | 42,41 | 49,45 | 53,97 | 54,83 |
| Wasserstoff | 13,58 | 6,26 | 11,86 | 21,54 |
| Acetylen | 0,052 | 0,084 | 0,38 | 0,46 |

Darnach ist die Temperatur von 900° am günstigsten. Versuche mit Retorten verschiedener Grösse bei 900° ergaben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Grösse der Retorten | 1′10″×4″ | 4′6″×2″ | 3′6″×9½″ |
| Gas, Kubikfuss für 1 Gallone | 72 | 92 | 98 |
| Rückstand, Proc. | 12,7 | 18,3 | 20,2 |
| Kerzen Leuchtkraft für 5 Kubikfuss | 57,1 | 46,0 | 49,6 |
| „ „ „ 1 Gallone Oel | 822,2 | 846,4 | 972,1 |
| Gasanalyse: | | | |
| Kohlenwasserstoffe, ungesättigt | 36,55 | 29,79 | 33,16 |
| „ gesättigt | 53,97 | 62,30 | 45,15 |
| Wasserstoff | 11,86 | 4,79 | 19,65 |

Versuche mit Erhitzung reiner Kohlenwasserstoffe führten zu der Annahme, dass Benzol bei der Destillation des russischen Oeles gebildet wird 1) durch Polymerisation von Acetylen; 2) durch Spaltung höherer Paraffine in Benzol und Wasserstoff; 3) durch Spaltung der höheren Pseudoolefine, aus denen das russische Erdöl besteht, in Benzol und Paraffin. Aus der Untersuchung des Destillationsproduktes bei 500° ergibt sich, dass zuerst gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in angenähert gleich grossen Mengen entstehen, und dass bei höherer Temperatur die Paraffine zunehmen, weil die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Paraffine abspalten und auch die höheren Kohlenwasserstoffe Methan bilden. Bei der fractionirten Destillation des Theers zeigte sich, dass bei bestimmten Temperaturen weit grössere Mengen übergingen als bei anderen; danach besteht der Theer hauptsächlich aus Hexan, Hexylen, Heptan, Heptylen, Nonan und Benzol. Die Leuchtkraft der Destillationsprodukte wird erhöht, wenn man das Oel nicht für sich vergast, sondern zusammen mit Wassergas.

Die Erzeugung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen bespricht W. Young[1]). Er hält es für nothwendig, dass die Kohlenwasserstoffdämpfe in einem leeren Raume durch strahlende Wärme zerlegt werden. Zahlreiche Verfahren für die Erzeugung von Leuchtgas aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen mittels der Reaction zwischen Dampf und Kohlenwasserstoffdämpfen wurden versucht; hierbei suchte man die Ausnützung des überschüssigen Kohlenstoffes als Wassergas zur Zerlegung der reichen Kohlenwasserstoffgase. Wäre es möglich gewesen, die Einwirkung dieser Dämpfe lediglich auf den

1) Gasworld 19 S. 123; Gastechniker 21 S. 13.

Kohlenstoff zu beschränken, so müsste das Verfahren ideal genannt werden. Leider verbindet sich der Sauerstoff des Dampfes nicht so sehr mit dem überschüssigen Kohlenstoff, er geht vielmehr zu den Kohlenwasserstoffen und zerstört damit einen grossen Theil der lichtgebenden Körper. Ueberdies hat das gebildete Kohlenoxyd einen zersetzenden Einfluss auf die lichtgebenden Bestandtheile des Gases. Diese Bemerkungen gelten mehr oder weniger auch für die Erzeugung von Leuchtgas durch Einführung von flüssigem Kohlenwasserstoff mit der Kohle während der Vergasung. Die grosse Menge von Wasserstoff und Sumpfgas hat zweifellos die Einwirkung, die Wasserstoffdämpfe vor Zersetzung zu schützen. Der Wasserdampf verursacht in Folge seiner Zwischenwirkung auf die Kohlenwasserstoffdämpfe erhebliche Verluste an Leuchtkraft. Grosse Heizfläche und verhältnissmässig kleiner freier Raum vermindert den Lichtwerth einer gegebenen Menge flüssigen Kohlenwasserstoffes wesentlich. Wird Schiefer vergast, so werden die flüchtigen Kohlenwasserstoffprodukte in Anwesenheit von Wasserdampf zerlegt. Die höchst erreichbare Leuchtkraft wird 40 Kerzen nicht übersteigen. Wird hingegen die Destillation bei einer entsprechend niederen Temperatur vorgenommen, so dass die Einwirkung der Dämpfe aufeinander vermieden wird, so werden Mineralöle gebildet; werden diese Oele, von dem Wasser getrennt, ihrer Zersetzung unterworfen, so liefern sie Gase von doppelter Leuchtkraft, verglichen mit jenen Gasen, welche die direkte Vergasung des Schiefers ergibt. In jener Klasse von Verfahren wo Leuchtgas durch Zerlegung von Kohlenwasserstoffdämpfen in einer Atmosphäre von Wassergas erfolgt, kann die Zerlegung unter hoher Temperatur stattfinden, indem die Wirkung der Hitze durch die Anwesenheit eines indifferenten Gases wesentlich geändert wird und die störenden Einflüsse der Heizflächen mildert. Es erfordert eine sorgfältige Regelung der Temperatur und des Dampfvolumens mit Bezug auf die Menge des indifferenten Wassergases, um den gewünschten Grad der Zerlegung der Kohlenwasserstoffdämpfe zu erreichen. Diese Schwierigkeit spricht sich in jenem Verfahren wie beispielsweise Lohe, wo die Gaserzeugung unterbrochen und die Heizflächen durch Gas vom Wassergasofen gewärmt werden, aus. Im Beginne der Gaserzeugung sind die Heizflächen sehr heiss; es besteht daher die Neigung zu einer übergrossen Zerlegung unter Bildung von Russ; vor dem Ende der Periode ist eine grössere Menge der Kohlenwasserstoffdämpfe nicht genügend zersetzt, so dass nur für eine gewisse mittlere Periode die Bedingungen für die richtige Wirkungsweise bestehen. Ueberdies besteht die Schwierigkeit, die grossen Mengen Gas zu condensiren und aus demselben die überaus fein vertheilten Kohlenwasserstofftheilchen auszuscheiden. Diese Uebelstände werden einigermaassen durch die Einfachheit des Verfahrens, die grosse Menge des erzeugten Gases in verhältnissmässig kleinem Raume und kurzer Zeit ausgeglichen, überdies ist das Wassergas geschwängert mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche sich sonst ausscheiden würden. Sollte das von Lewis gefundene Ver-

fahren der Erzeugung von Leuchtgas durch plötzliche Zerlegung flüssiger Kohlenwasserstoffe und Erzeugung reinen Wasserstoffes aus Dampf mittels metallischen Eisens sich erfolgreich erweisen, wie dies die Resultate in Aldershot vermuthen lassen, so wären auch diese Bedenken verschwunden. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, wie sie zur Gaserzeugung verwendet werden, sind niemals homogen, alle sind Mineralöle oder Theere, Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, deren jeder einzelne Bestandtheil verschiedene Temperatur zur ökonomischen Umsetzung in permanente Gasverbindungen beansprucht. Unter diesen Bedingungen ist es wahrscheinlich, dass das beste Resultat erzielt wird, wenn jeder Kohlenwasserstoff jener Temperatur ausgesetzt wird, welche die geringste Menge Kohlenstoff ausscheidet. Selbst bei homogenen Kohlenwasserstoffen bezw. höhere Ordnungen aus der Paraffingruppe erfordern für die günstigste Zerlegung die allmähliche Zersetzung. Dies erfordert eine Reihenfolge von Zersetzungen, bei welchen je einzelne Theile vergast werden; die Produkte müssen abgekühlt werden und das Condensat behufs weiterer Vergasung in die Retorte zurückgeleitet werden. Diese fractionirte Methode der Zerlegung bietet den weiteren Vortheil, dass die Menge des bei jeder Operation freiwerdenden Kohlenstoffes gering ist, während die grössere Menge in flüssigem Zustande alle festen Kohlenstofftheilchen aufnimmt und in der Retorte in fester Form zurückhält. Es ist hiermit gelungen, eine der grössten Schwierigkeiten, die sich bei der Zerlegung von Kohlenwasserstoffen zeigt, zu überwinden und ermöglichen, dass rohe Theere und Theeröle ebenso leicht als die flüchtigsten Kohlenwasserstoffe vergast werden können. — Es ist beachtenswerth, dass durch Zerlegung der Paraffins in Olefin und freien Wasserstoff eine erhebliche Zunahme der Leuchtkraft erzielt werden konnte und dass diese Leuchtkraft weiter stieg, wenn die Zerlegung in Benzol und freien Wasserstoff vor sich ging. Bei gewöhnlicher Temperatur kann aber Benzol nicht diffundirt erhalten werden durch den Wasserstoff, der im Zerlegungsprocess sich entwickelte. Strahlende Wärme hat die Wirkung, dass sie zusammengesetzte Paraffine in einfachere Paraffine und Olefine zerlegt; dieser Vorgang schreitet fort, bis Paraffin in eine Olefinreihe und Glieder der niedersten Ordnung Paraffine der Zusammensetzung $CH_4$ zerlegt ist. Andererseits soll strahlende Wärme aus Paraffin Kohlenwasserstoffe der Benzolgruppe erzeugen. Es lehrt dies, dass, wenn Kohlenwasserstoffgas allein gebraucht wird, oder aber als Bereicherungsmittel für Steinkohlengas, es sich empfiehlt, die Zerlegung mittels strahlender Wärme in freiem Raume geringer Ausdehnung vorzunehmen; werden hingegen die Kohlenwasserstoffdämpfe in einer Atmosphäre von Wassergas zerlegt und ist hierbei Zeit und Raum zu berücksichtigen, so wird die Oberflächen-Zerlegung anzuwenden sein, insbesonders wenn die Zerlegungsprodukte vom Wassergas schwebend zu halten sind. Schwere Kohlenwasserstoffe im flüssigen Zustande, welche viel festen Kohlenstoff bei der Zerlegung ausscheiden, eignen sich nicht zu einer ökonomischen Zerlegung mittels Oberflächenwirkung.

Zur Herstellung von Oelgas verwenden die französischen Eisenbahnen nach E. Lecomte[1]) Oele aus Schiefer- und Bogheadkohlen folgender Beschaffenheit:

| | Helles schottisches Oel | Braunes schottisches Oel | Oel von Autun (Saône et Loire) | Oel von Bruxière (Allier) |
|---|---|---|---|---|
| Spec. Gewicht . . | 0,86 bis 0,87 | 0,865 bis 0,87 | 0,89 bis 0,90 | 0,89 bis 0,90 |
| Entflammungspunkt | 100 „ 105° | 100 „ 105° | 88 „ 90° | 88 „ 90° |
| Gasausbeute, Kubikm. aus 100 Kilogrm. | 54 „ 58 | 54 „ 58 | 43 „ 44 | 43 „ 44 |

Die Vergasung geschieht in den Retorten bei einer Temperatur von 750 bis 800°; die Retorten haben aussen 850 bis 900°. Man erhält im Mittel 50 bis 52 Kubikm. auf 100 Kilogrm. von der drei- bis vierfachen Leuchtkraft gewöhnlichen Steinkohlengases. In der Oelgasfabrik des Westbahnhofes zu Paris hat das Oelgas bei einem stündlichen Verbrauch von 22 bis 25 Liter im Manchesterbrenner eine Leuchtkraft von 6,5 Kerzen, auf 10 Atm. comprimirt 4,5 Kerzen. Für eine Produktion von täglich 80 Kubikm. stellt sich der Herstellungspreis des Gases wie folgt:

| | | |
|---|---|---|
| 150 Kilogrm. Oel zu 18 Mk. . . . . . . . . | | 27,00 Mk. |
| Brennmaterial, 3 Kilogrm. Koks auf 1 Kubikm. . | | 4,40 „ |
| Holz, Reinigung, Putzwolle . . . . . . . . | | 1,20 „ |
| Unterhaltung, Reparaturen . . . . . . . . | | 0,80 „ |
| Arbeit, 11 Stunden für 1 Mann . . . . . . | | 5,28 „ |
| | Gesammt | 38,68 Mk. |
| Davon gehen ab 50 Kilogrm. Theer | 1,80 Mk. | |
| 1 leeres Fass . . . . . . . . . | 1,80 „ | 3,60 „ |
| | Rest | 35,08 Mk. |

Einschliesslich Verzinsung und Abschreibung kostet 1 Kubikm. Gas in grösseren Anstalten 52 bis 64 Pf., in kleineren bis 88 Pf.

Die Herstellung von Leuchtgas nach dem Wassergasverfahren von Wilkinson beschreibt E. F. Dürre[2]). Es werden nach dem Verfahren von Wilkinson täglich producirt:

| | |
|---|---|
| auf einer Anlage in Boston . . . | 113 000 Kubikm. |
| „ „ „ „ New-York . | 142 000 „ |
| „ zwei Anlagen in Brooklyn . | 100 000 „ |
| „ einer Anlage in Hoboken . . | 14 000 „ |
| „ „ „ „ Baltimore . . | 113 000 „ |
| „ „ „ „ Washington . | 113 000 „ |
| „ „ „ „ Milwaukee . | 85 000 „ |

Die New-Yorker Anlage, der Mutual Gas Lighting Co. gehörig und in der elften Strasse am Ufer des East River gelegen, bezieht das feste Rohmaterial aus Pennsylvanien und zwar Kohlen oder Koks, je nach der augenblicklichen Preislage. Die zur Carburirung nöthige Naphta kommt ebenfalls daher, seltener aus Russland. Die Kohle ge-

1) Rev. industr. 1892 S. 397.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 794.

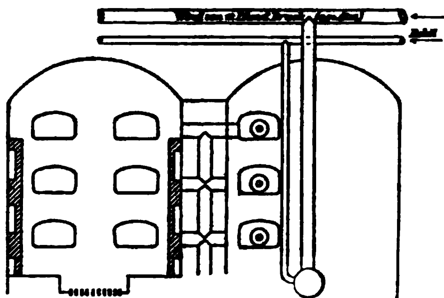
6*

langt mittels eines einfachen Aufzuges auf die Aufgabebühnen der Generatoren, welche Cupolas genannt werden. Die Bühne des Aufzuges bildet den Kopfabschluss eines hydraulischen Kolbens, unter welchen das Wasser mittels Dampfes von 7 Atm. Spannung gedrückt wird. Die Generatoren oder Cupolas haben eine ausgebauchte Form, wie ein Hochofenschacht von untersetztem Profil. Der grösste Durchmesser ist ungefähr in $^1/_2$ Meter Höhe über dem Roste, der den sich stark zusammenziehenden Schacht unten abschliesst. Die wirksame Höhe, d. h. die Höhe der Brennstoffsäule, beträgt 2,5 Meter und es sind im Ofen 1016 Kilogrm. Anthracit oder 680 Kilogrm. Koks vergasbar. Ein Ofen gibt täglich 21 200 Kubikm. Gas.

Sobald der Ofen durch die Wassergasbildung so weit abgekühlt ist, dass eine Wasserzersetzung nicht mehr möglich wird, wird Luft unter den Rost geblasen und die Gicht oder die Aufgabeöffnung offen gehalten. Es bildet sich eine blaue frei austretende Flamme, welche bei steigender Erwärmung des Ofens allmählich sich röther färbt und glühende Kohlenfunken einschliesst. Nunmehr stellt der Schmelzer den Wind ab, schliesst die Gicht mit einem gebogenen Deckel und öffnet nach einander den Gasabzug und das in der Winddüse liegende Dampfeinblasrohr. Nunmehr bildet sich während weniger Minuten (5 bis 10) das Wassergas, dessen mittlere Zusammensetzung 45 H, 40 CO und 2 bis 10 $CO_2$ neben kleinen Mengen Kohlenwasserstoffes aufweist (vgl. J. 1887. 175). Der Ofen erhält nun leicht starkes Oberfeuer und die Einrichtung ist deshalb so getroffen, dass man den Betrieb insofern umkehren kann, als man den Wasserdampf oben einbläst und das Gas unter dem Rost abzieht. Diese Umsteuerungen geschehen mittels Taucherglockenventile in einem neben dem Ofensockel stehenden länglichen Vertheilungskasten, aus dem ein Leitungsrohr nach dem Hauptrohr (Main Tube) und von da zu dem Gasometer führt, der gerade an der Reihe ist. Der Wind für den Luftbetrieb hat 356 Millim. Wasserdruck, also etwas weniger als der eines mittleren Kupolofens. Die Menge der von Zeit zu Zeit entfernten Asche und der gesinterten Brocken schwankt zwischen 5 und 15 Proc. des Kohlengewichtes. Das Gas kühlt sich auf dem Wege ab, auf welchem es einen Gaszähler passirt, der die Menge angibt, welche stündlich abgelesen wird. Das in Gasometern aufgespeicherte Wassergas (Blue gas) wird über Naphthabäder geleitet, welche durch Dampfschlangen auf 188° erhitzt werden und Naphthadämpfe erzeugen. Das pennsylvanische Naphtha hat 0,68 bis 0,82 spec. Gew. und kostet 3,6 bis 4,5 Pf. das Liter. 1 Gall. Naphtha gibt etwa 80 Kubikfuss (1 Liter also 0,6 Kubikm.) Gas, das sich zu der Wassergasmenge addirt, sodass eine höhere Carburirung gleichzeitig eine Steigerung der Gasproduktion überhaupt bedeutet. Daher die im ersten Augenblicke auffallende Erscheinung, dass das stärker leuchtende Gas angeblich billiger wird als das minder carburirte, weshalb durchschnittlich ein Gas in fast doppelter Lichtstärke wie in Europa gemacht wird (30 bis 40 Kerzen). Das Fixiren des Naphthas im Gas geschieht in gewöhnlichen Gasretorten,

welche in Benches, d. s. Blöcke von je 6 Stück, vereinigt sind, die ihrerseits wieder zu Batterien von 8 Benches an einander gebaut werden, von denen zwei vorhanden sind. Das Gas wird auf der einen Front der Anlage (Fig. 13) aus der Carburirkammer durch ein grosses, auf der Ofendecke liegendes Rohr zugeführt und mittels Zweigröhren in die Deckel der Retorten geleitet, wobei jede Retorte ausgeschaltet werden kann. Die Benches werden mit Kohlenfeuerung angeheizt und auch im Fall der augenblicklichen Nichtbenutzung warm gehalten, um jederzeit zur Verfügung zu sein. Jede Bench fixirt täglich (?) 650 700 Kubikfuss = 18 400 Kubikm. Gas und verbraucht an Heizöl (Rohöl oder Crude Oil von der Naphtharaffination) 4 Gall. für 1000 Kubikfuss, d. i. rund 0,5 Liter für 1 Kubikm. Die Fixirung besteht wahrscheinlich in einer Umsetzung des Naphthas unter Verbindung des freien Wasserstoffes im Wassergas mit dem Kohlenstoffüberschuss des Naphthas zu Methan. Es scheidet sich nur sehr wenig Retortengraphit ab, den man nicht entfernt, obschon die Lebensdauer der Retorten bis zu 6 Jahren geht. Das Verhältniss von Wassergas oder Blue gas zu Naphthadampf ist ungefähr wie 63,1 zu 36,9. Die Betriebsberechnungen werden nach stündlichen Beobachtungen der Gasuhren in ein grosses Schema aufgetragen. Das Personal kommt dabei auch in Betracht, weil ja die Frage des Arbeitslohnes in Amerika ganz anders mitspricht als in Europa, und man darnach trachtet, mit möglichst wenig Arbeitern auszukommen.

Fig. 13.



Darstellung von Oelgas und Aufbesserung von Steinkohlengas[1]). A. F. Browne berichtet über vergleichende Versuche über den Werth von Oelgas, Petroleumdämpfen und Cannel als Aufbesserungsmittel für gewöhnliches Steinkohlengas. Die folgende Tabelle gibt in Spalte A die verschiedenen Procentsätze Anreicherungsmittel, um gewöhnliches Gas von 16 auf 17 Kerzen aufzubessern, in Spalte B die Menge Oelgas in Kubikmeter, welche man zu 1000 Kubikm. ursprünglichen Gases zufügen muss, um die angegebene procentische Zusammensetzung zu erhalten. Zur Berechnung dienen die folgenden Formeln

$$A = \frac{c - a}{b - a} . 100 \qquad B = \frac{c - a}{b - c} . 1000,$$

1) Gasworld 18 S. 489; 19 S. 154; Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 477, 494 u. 533.

in welchen a die Leuchtkraft des ursprünglichen Gases, b die des Anreicherungs- (oder Verdünnungs-) Mittels und c die gewünschte Leuchtkraft des Gemisches bedeutet.

Steinkohlengas von 16 auf 17 Kerzen anzureichern.

| Leuchtkraft des reichen Gases. Kerzen für 150 Liter | A Fertiges 17 Kerzengas muss enthalten: Vol.-Proc. reiches Gas | B Zu 1000 Kubikm. 16 Kerzengas sind hinzuzufügen Kubikm. reiches Gas |
|---|---|---|
| 30 | 7,14 Vol.-Proc. | 76,93 Kubikm. |
| 35 | 5,26 „ | 55,55 „ |
| 38 | 4,54 „ | 47,63 „ |
| 40 | 4,17 „ | 43,48 „ |
| 45 | 3,45 „ | 35,71 „ |
| 50 | 2,941 „ | 30,30 „ |
| 55 | 2,564 „ | 26,31 „ |
| 60 | 2,272 „ | 23,25 „ |

Man sieht, dass es mehr kostet, ein Gas von höherer als eines von niedriger Leuchtkraft um eine Kerze aufzubessern. Um 16 Kerzengas auf 17 Kerzen zu bringen, sind von 40 Kerzengas 4,17 Proc. erforderlich; um 32 Kerzengas auf 33 Kerzen zu bringen, aber 12,5 Proc. oder dreimal so viel für eine Kerze. — Der seit dem letzten Jahre verbesserte Oelgasapparat bestand aus vier Eisenretorten, jede aus zwei Stücken 12zölligen (305 Millim.) Gussrohrs bestehend, jedes 3,66 Meter lang. Sie waren in einem 6,1 Meter langen, durchgehenden Retortenofen eingelegt, und standen beiderseits 0,5 Meter über die Stirnmauern des Ofens vor. Das Oel wurde aus einem hochliegenden Behälter in die Retorten geleitet. In das Mundstück wurden Backsteine gelegt, auf welchen eine schmale geneigte Rinne das Oel ins Innere führte. Am andern Ende der Retorte war ein 127 Millim. weites Steigrohr angebracht. An beiden Stirnseiten des Ofens befand sich eine Feuerung. Zur Aufbewahrung diente ein kleiner Gasbehälter von 2,8 Kubikm. Inhalt. Es fand keine Einleitung von Wasser in die Röhren oder Scrubberung statt. Die Versuche zeigten, dass niedere Temperaturen für die Erzeugung von hochwerthigem Oelgas wesentlich sind. Man hat die Wahl zwischen geringen Ausbeuten an hochwerthigem Gase, neben starker Condensation und grosser Produktion eines viel geringwerthigeren Gases, oder aber reichlicher Russbildung und verstopften Leitungen.

| Leuchtkraft in Kerzen | Kubikmeter aus 100 Liter Durchschnitt | Höchste Ausbeute | Niedrigste Ausbeute | Theermenge Proc. | Quantum für 1 Retorte und Stunde im Durchschnitt |
|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 52 | 52 | — | 8,5 | — |
| 40 | 37½ | 58 | 27½ | 10,5 | 19 Liter |
| 45 | 42 | 50½ | 32½ | 15,0 | 16 „ |
| 50 | 37½ | 47½ | 32½ | 14,5 | 16 „ |
| 55 und mehr | 37½ | 40½ | 34 | 16,0 | 14 „ |

Die untersuchten Oele waren:

Raffinirtes russisches Petroleum, spec. Gewicht 0,825, Preis für 100 Kilogrm. 9,17 Mark.

Schottisches Oel, spec. Gewicht 0,845, Preis für 100 Kilogrm. 11,95 Mark.

Es wurde immer auf reiches Gas gearbeitet. Eine Ausbeute von 31 1/2 Kubikm. aus 100 Liter 50 Kerzengas ist der Durchschnitt der insgesammt verarbeiteten Oelmengen. — Für gewöhnliches Gas sind die Selbstkosten in Rotherhithe 1 Schilling für 1000 Kubikfuss (3,53 Mk. für 100 Kubikm.), darin einbegriffen Preis der Kohle, die Löhne, Reparaturen und Reinigung, abzüglich des Werthes der Nebenprodukte. Zur Aufbesserung des gewöhnlichen Gases um eine Kerze, sind, wie die Tabelle ergibt, 2,94 Proc. erforderlich. Man hat dann für 100 Kubikm. fertiges 17 Kerzengas

| | 100 Kubikm. |
|---|---|
| 2,94 Proc. Oelgas . . . | 0,74 Mk. |
| 97,06 „ Kohlengas . . | 3,45 „ |
| Zusammen | 4,17 Mk. |

Also für 100 Kubikm. 64 Pfg. Mehrkosten für die eine Kerze. — Das Oelgas ist gegen Wasser beständig, längeres Aufbewahren (60 Stunden) über Wasser schädigte die Leuchtkraft nicht. An Verunreinigungen enthielt es nur Spuren Schwefelwasserstoff, die aber immerhin trockene Reinigung erforderlich machten. Die Leuchtkraft wurde mit der Wallrathkerze gemessen. Zur Erreichung einer guten Mischung muss man Oelgas und Kohlengas zusammentreten lassen, während beide in Bewegung begriffen sind. — Die Kosten der Aufbesserung mit Cannel sind in Rotherhithe folgende. Zur Aufbesserung um eine Kerze (16 auf 17) sind 7 Proc. Cannel erforderlich, welche die Kosten einer Tonne vergaster Kohle um 2 Schilling 6 Pence (2 1/2 Mk.) erhöhen. Da eine Mehrausbeute von 147 Kubikfuss (5,2 Kubikm.) stattfindet, so vergrössern sich die Selbstkosten von 10 000 Kubikfuss fertig im Gasometer auf 14 Schilling 6 Pence (100 Kubikm. 5,16 Mk.). — Die Carburation mit Petrolessenz war in Rotherhithe einige Monate im Gebrauch. Das Oel wird in einem stehenden Röhrenkessel durch indirecten Dampf zum Sieden erhitzt, die Dämpfe treten direct in die Gashauptröhren. Zur Aufbesserung von 16 auf 17 Kerzen ist 1/4 Gallone für 1000 Kubikfuss Gas (4,0 Liter für 100 Kubikm.) erforderlich, was 2,22 d. (63 Pfg. für 100 Kubikm.) kostet. Die Selbstkosten im Gasometer in Rotherhithe betragen für 17 Kerzengas:

| | 100 Kubikm. |
|---|---|
| Angereichert mit Petroleumdampf . . . | 4,15 Mk. |
| „ „ Oelgas . . . . . . . | 4,17 „ |
| „ „ Cannelgas . . . . . . | 5,16 „ |

Es ist wahrscheinlich, dass 75 Kubikfuss 50 Kerzen Gas (47 Kubikm. aus 100 Liter) als das Minimum bei guter Arbeit bezeichnet werden können; dies ist, nach Botley, die mittlere Ausbeute aus einer Reihe von Oelen. Zur Erreichung dieses Normalresultats sind insbesondere die Vergasungstemperatur und die nöthige Retortenoberfläche für

Stunde und Gallone festzustellen. Die Temperatur ist eine helle Rothglut, zu etwa 800° gemessen. Ein einfaches Mittel zu erkennen, ob die Retorte heiss genug ist, das einlaufende Oel zu zersetzen, ist die Farbe des rohen Gases. Diese ist weiss, wenn die Temperatur zu niedrig ist, und dunkel, wenn sie zu hoch; ein helles Strohgelb zeigt den richtigen Punkt an. — Da der Oelgasprocess ununterbrochen ist, findet keine Erholungsperiode statt, in welcher die Retorte ihre verlorene Temperatur wieder erreichen kann, wie beim Laden mit Kohle. Es ist deshalb die Anwendung von Generatoröfen wünschenswerth. Durch Anwendung einer breiten Vergasungskammer, wie Foulis vorgeschlagen hat, könnte man das verarbeitete Quantum auf 12 Gallonen (54 Liter) für Retorte und Stunde bringen. Die Eintrittsstelle des Oels muss immer relativ kalt gehalten werden (in Rotherhithe auf 270°), damit das Oel nur allmählich verdampft werde, um dann erst im heisseren Theil fixirt zu werden.

Verwendung von Oel zur Carburation des Gases. Nach V. Lewes sind die wichtigsten Gesichtspunkte für den Gastechniker in dieser Frage: I. Die Oelsorten zu finden, welche die besten Resultate geben. II. Die Methoden, mittels welchen aus den verschiedenen Oelen der grösste Lichtwerth gewonnen werden kann. III. Die Kosten. Die nachfolgenden Oele wurden in einer kleinen Eisenretorte, 559 Millim. lang, 102 Millim. weit, vergast. Das Speiserohr reichte bis in den Hintergrund der Retorte, zur Vermehrung der Berührungsfläche war sie mit losen Eisenspänen gefüllt. Die Oele waren:

I. Russisches Destillat, spec. Gewicht 0,864; Flammpunkt offen 65°, geschlossen 56½°. Dieses Oel dient in Beckton zur Wassergasfabrikation.
II. Rohes russisches Oel, spec. Gewicht 0,866; Flammpunkt offen 15°, geschlossen 13°.
III. Mittleres Schieferöl, spec. Gewicht 0,868; Flammpunkt über 121°.
IV. Schottisches Grünöl vom spec. Gewicht 0,848 und einem Flammpunkt über 64½°.
V. Hochofentheer-Oel vom spec. Gewicht 0,848 und einem Flammpunkt von 105°.

**I. Russisches Destillat.**

| Vergasungstemperatur | Ausbeute Kubikm. aus 100 Liter | Procent Rückstände | Leuchtkraft Kerzen | Stundenkerzen aus 100 Liter Oel |
|---|---|---|---|---|
| Dunkelroth . . . | 8,5 | 59,1 | 54,8 | 3090 |
| Mittelroth . . . | 37,4 | 22,7 | 50,7 | 12600 |
| Hellroth . . . . | 52,3 | 11,8 | 42,2 | 14700 |

**II. Rohls Russisches Oel.**

| Vergasungstemperatur | Ausbeute Kubikm. aus 100 Liter | Procent Rückstände | Leuchtkraft Kerzen | Stundenkerzen aus 100 Liter Oel |
|---|---|---|---|---|
| Dunkelroth . . . | 12,5 | 44,8 | 56,6 | 4720 |
| Mittelroth . . . | 34,9 | 17,6 | 48,4 | 10900 |
| Hellroth . . . . | 49,9 | 8,8 | 47,2 | 15700 |

III. Mittleres schottisches Schieferöl.

| Vergasungs-temperatur | Ausbeute Kubikm. aus 100 Liter | Procent Rückstände | Leuchtkraft Kerzen | Stunden-kerzen aus 100 Liter Oel |
|---|---|---|---|---|
| Dunkelroth . . . | 5,0 | 81,9 | 44,8 | 1490 |
| Mittelroth . . . | 29,0 | 20,9 | 56,1 | 11200 |
| Hellroth . . . . | 49,9 | 15,4 | 42,0 | 10600 |
| | | IV. Grünöl (schott.). | | |
| Dunkelroth . . . | 10,0 | 18,1 | 61,1 | 4070 |
| Mittelroth . . . | 28,9 | 22,6 | 59,2 | 11800 |
| Hellroth . . . . | 43,6 | 33,3 | 50,1 | 14600 |
| | | V. Hochofenöl. | | |
| Dunkelroth . . . | 7,5 | 72,7 | 40,2 | 2010 |
| Mittelroth . . . | 34,9 | 54,1 | 25,6 | 5660 |
| Hellroth . . . . | 42,4 | 36,3 | 22,9 | 6470 |

Dunkelroth = 525°. Mittelroth = 700°. Hellroth = 900°.

Die russischen Oele sind danach die besten, wenig geringer sind die beiden schottischen Schieferöle, das Hochofenöl ist praktisch werthlos. — Zuerst wurde untersucht, ob die Oberflächenwirkung glühender Koks oder Holzkohle die Resultate verbessere. Zu diesem Zwecke wurden 2 Retorten, 1,36 Meter lang und nur 51 Millim. weit, nebeneinander im selben Ofen erhitzt. Die eine enthielt erbsengrosse Koks, die andere war leer. Das Oel wurde in das hintere Ende der Retorte geleitet, wie oben. Die Temperatur war helle Rothglut. Ueberraschend ist, wie der Gebrauch eines engen langen Rohres eine so deutliche Verbesserung der Ausbeute und Leuchtkraft bewirkt hat; auch wurde die Ueberlegenheit der beiden russischen über die Schieferöle noch schlagender. Die Gegenwart von glühenden Koks war fast ohne Wirkung, nur eine schwache Vermehrung der Leuchtkraft trat ein.

| | Ohne Koks | | Mit Koks | |
|---|---|---|---|---|
| | Ausbeute aus 100 Liter Kubikm. | Leuchtkraft Kerzen | Ausbeute aus 100 Liter Kubikm. | Leuchtkraft Kerzen |
| Russisches Destillat | 57,3 | 46,0 | 57,3 | 47,13 |
| „ Rohöl . | 57,3 | 50,1 | 57,3 | 52,30 |
| Schottisches Mittelöl | 37,4 | 52,0 | 34,9 | 55,2 |
| „ Grünöl | 42,4 | 59,0 | 39,9 | 58,8 |
| Hochofenöl . . . | 32,4 | 28,4 | 32,4 | 34,3 |

Bei dem Hochofenöl ist die Vermehrung der Leuchtkraft viel deutlicher, etwa 20 Proc., was der Umwandlung von Phenol in Benzol durch Einwirkung der rothglühenden Koks zu verdanken sei. — Die Tempe-

raturgrenzen, innerhalb welcher ein Oel die beste Ausbeute an hochwerthigem Oelgas liefert, ist sehr eng; und die Wände der Retorte sind immer viel heisser, als das in der Mitte derselben befindliche Gas. Ein Theil der Oeldämpfe entweicht deshalb unzersetzt und condensirt sich bei der Abkühlung des Gases, während die Dämpfe in der Nähe der Wände überhitzt werden, harzige Stoffe und Kohle ausscheiden, welche die Steigröhren verstopfen und auf Kosten der Leuchtkraft des Gases entstehen. Man wird also nie den vollen Lichtwerth erzielen, den das Oel liefern könnte. Durch Aenderung in Retortenform und sehr sorgfältiger Regelung der Hitze könnte hier viel gethan werden; doch wäre dies im grossen Maassstab nicht ausführbar. — Bessere Resultate können durch Zersetzung der Oele in einem indifferenten Gasstrom erhalten werden. Die Verdünnung schützt insbesondere die Lichtgeber vor Zersetzung durch starke Hitze. Ein gemessenes Volum Steinkohlengas wurde durch ein hellroth glühendes Porzellanrohr geleitet, das mit Porzellanscherben gefüllt war. Ein reichlicher Absatz von Kohlenstoff erfolgte, das entweichende Gas war fast entleuchtet. Ein gleiches Volum Kohlengas wurde nun mit dem doppelten Volum Wasserstoff verdünnt und mit derselben Geschwindigkeit durch das auf dieselbe Temperatur erhitzte Porzellanrohr geleitet, nur $^1/_{200}$ der beim ersten Versuch gefundenen Kohlenstoffmenge wurde abgeschieden. Die Carburation des Wassergases, wo Oeldämpfe von dem heissen Gas durch erhitzte Kammern geführt werden, in welchen die Zersetzung des Oeles in Gase erfolgt, gibt ebenfalls Resultate, welche nicht erreicht werden könnten, wenn man die beiden Gase für sich fabrizirte und sie hernach mischte. — Man nehme z. B. das russische Destillat. Die besten Resultate bei gew. Vergasungen waren 57,3 Kubikm. 46 Kerzen Gas aus 100 Liter, dies macht 17 800 Stundenkerzen. Hingegen gibt dasselbe Oel nach Goulden im Lowe-Apparat zu Beckton (Vortrag vom Mai 1891) nicht weniger als 1200 Stundenkerzen für 1 Gallone, d. i. 25 300 deutsche Stundenkerzen für 100 Liter, ein Zuwachs von fast 42 Proc. Dies sind Resultate eines unter den günstigsten Umständen ausgeführten Grossbetriebs. — Zum Vergleich wurde das Destillatöl für sich in einer kurzen Versuchsretorte vergast. Nach einiger Zeit wurde, während Temperatur und Oelzufluss beide constant blieben, ein schwacher Wasserstoffstrom zugeführt, das erzeugte Gasgemisch wurde in einem zweiten Gasbehälter aufgefangen und gemessen.

Ohne Wasserstoff aus 100 Liter Oel 52,3 Kubikm. Gas von 42,2 Kerzen = 14 700 Stundenkerzen.
Mit Wasserstoff aus 100 Liter Oel 57,3 Kubikm. Gas von 53,8 Kerzen = 20 200 Stundenkerzen.
Der Zuwachs ist etwa 27 Proc.

Diese Versuchsresultate machen nur den Anspruch unter sich vergleichbar zu sein, ohne die höchsten erreichbaren Resultate darzustellen. Im grossen Maassstabe geben die russischen Destillat- und Mittelöle

47 bis 51 Kubikm. aus 100 Liter von 50 bis 60 Kerzen starkem Gas [1]). Dies mag als Normalausbeute angesehen werden, wie die Zahlen, welche bei ununterbrochener Arbeit nach den besten Systemen erhalten wurden, sie bestätigen. — Russische Oele in grossen Ladungen können nach den meisten englischen Häfen für 3 bis $3^1/_2$ Pence (für 100 Liter 5,5 bis 6,43 Mark) für 1 Gallone geliefert werden, während die schottischen Mittel- und Grünöle in der Nähe von Glasgow $3^1/_4$ bis $3^1/_2$ Pence (für 100 Liter 6,00 bis 6,43 Mark) kosten. Der Preis auf dem Gaswerke wird von der Nähe der See und den Transportmitteln abhängen. Nehmen wir für das russische Destillat 7,34 Mark für 100 Liter an, wie es sich auf den meisten Werken stellen wird, so können wir die Kosten folgendermaassen berechnen. Mit 3 Retorten liefern $113^1/_2$ Liter in $7^1/_2$ Stunden 65 Kubikm. 55 Kerzengas, mit einem Aufwand von 250 Kilogrm. Brennmaterial; der Retortenarbeiter könnte ebenso gut 20 Retorten als diese 3 besorgen.

| | |
|---|---|
| Für Oel: $113^1/_2$ Liter zu 7,34 Mark . . | 8,33 Mark |
| Brennmaterial . . . . . . . . . . | 2,50 „ |
| Lohn . . . . . . . . . . . . . . | 1,17 „ |
| Zusammen | 12,00 Mark |

100 Kubikm. kosten 18,6 Mark, 1 Kerze für 100 Kubikm. $35^1/_2$ Pfg. In der Wassergasanlage zu Beckton kosten nach A. G. Glasgow 100 Kubikm. 5,30 Mark, dies macht für 100 Kubikm. und 1 Kerze 22,1 Pfg. Diese Resultate zeigen deutlich die Ueberlegenheit des Wassergasprocesses.

Die Anreicherung von Leuchtgas mit flüssigen Kohlenwasserstoffen im Maxim Clark'schen Apparate bespricht das. F. S. Lacey [2]). (Vgl. J. 1892. 70.)

Den Werth verschiedener Oelsorten zur Aufbesserung von Steinkohlengas suchten E. L. Pryce und Ch. Hunt (das.) durch Destillation aus kleiner gusseiserner Retorte festzustellen. Stündlich wurde 1 Gallone (4,54 Liter) Oel vergast. Das Oel lief am einen Ende der Retorte durch ein Heberrohr in eine flache Verdampfungspfanne, die Dämpfe durchzogen die heisse Retorte, wurden in Oelgas verwandelt, welches seinen Weg durch Steigrohr, Hydraulik, Condensator, Wasserscrubber und Gasmesser in einen kleinen Gasbehälter machte. Die Theersyphons waren so angeordnet, dass der Theer zum Messen gesammelt werden konnte. Die Temperatur der Retorte wurde calorimetrisch, mit gewogenen Eisencylindern gemessen, zur Controlle diente noch ein Siemens'sches elektrisches Widerstandspyrometer und die Schmelzpunkte einiger Salze. Die Leuchtkraft wurde in dem weitesten Braybrenner (sogen. Union-Jet) bestimmt, welcher noch ohne Russen der Flamme gebrannt werden konnte; der Druck wurde während dessen constant gehalten. Als Vergleichsmaass diente das Licht eines Methven'schen Spalts (Methven-screen), dessen Brenner

1) Das wären 22700 Stundenkerzen aus 100 Liter.
2) Vgl. Gasworld 18 S. 571.

**Tabelle I. Vergasung von Oelen bei verschiedenen Temperaturen.**

| | Russische Oele | | | | | | | Schottisches Schiefer-Oel | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A. Lüster-Oel | | | | B. Solar-Destillat | | | C. Wied. Eisenbahnen gelief. | | D. Direct bezogen | |
| Versuchsnummer | I | II | III | IV[3]) | I | II | III | I | II | I | II |
| Temperatur der Retorte am Anfang | 679 | 752 | 838 | 880 | 799 | 760 | 909 | 801 | 906 | 774 | 871 |
| „ „ „ „ Ende | 593 | 781 | 871 | 854 | 699 | 810 | 933 | 854 | 868 | 799 | 904 |
| Mittlere Retortentemperatur | 636[1]) | 766 | 854 | 867 | 749 | 785 | 921 | 827 | 887 | 786 | 888 |
| Gasausbeute in Kubikm. aus 100 Liter auf 15° red. | 27,6 | 46,4 | 63,0 | 72,9 | 36,1 | 51,6 | 74,9 | 51,3 | 58,9 | 41,4 | 51,7 |
| Leuchtkraft in V.-K. für 150 Liter | 30,8 | 49,6[2]) | 35,7 | 25,0 | 58,0 | 48,2 | 22,0 | 41,2 | 34,3 | 62,9 | 46,3 |
| Stundenkerzen aus 1 Liter Oel | 57 | 153 | 150 | 121 | 106 | 166 | 117 | 141 | 135 | 174 | 160 |
| Spec. Gewicht (Luft = 1) | — | 0,667 | 0,5255 | 0,442 | 0,909 | 0,7345 | 0,447 | 0,6635 | 0,584 | 0,931 | 0,671 |
| Volumetrische Zusammensetz. des Gases: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_xH_y$ | 11,4 | 28,3 | 17,3 | 11,6 | 42,3 | 28,4 | 8,3 | 26,9 | 19,4 | 45,6 | 27,3 |
| Methan u. s. w. | 23,6 | 41,6 | — | 43,2 | — | 37,6 | — | 51,8 | — | 35,9 | — |
| Wasserstoff | 57,3 | 22,6 | — | 37,7 | — | 20,7 | — | 16,8 | — | 8,5 | — |
| Kohlenoxyd | 2,7 | 1,0 | 2,4 | 0,7 | — | 3,5 | — | 0,8 | — | 2,1 | — |
| Kohlensäure | 0,2 | 0,6 | 0,5 | 1,7 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | — | 0,2 | 0,5 |
| Sauerstoff | 0,3 | 0,6 | 0,4 | 0,5 | — | 0,4 | — | 0,3 | — | 0,1 | — |
| Stickstoff | 4,5 | 5,3 | — | 4,6 | — | 9,2 | — | 3,3 | — | 7,6 | — |
| Schwefelwasserstoff (Gramm auf 1 Kubikm.) | fehlt | — | Sp. | — | fehlt | fehlt | Sp. | fehlt | Sp. | fehlt | fehlt |
| Gesammtschwefel (Gramm auf 1 Kubikm.) | 0,069 | — | 0,24 | — | — | 0,205 | — | 0,046 | 0,071 | 0,085 | 0,041 |
| Rückstand in der Retorte Proc. | 11,3 | 11,3 | 20,0 | 27,2 | 2,5 | 5,6 | 31,8 | 0,7 | 0,6 | 4,4 | 4,4 |
| Theer Proc. | 56,8 | 18,8 | 10,0 | 0,4 | 37,1 | 46,5 | 0,4 | 24,6 | 7,2 | 31,1 | 12,0 |
| Gesammt-Rückstände Proc. | 68,1 | 30,1 | 30,0 | 27,6 | 38,9 | 52,1 | 32,2 | 25,3 | 7,8 | 35,5 | 16,4 |

Bemerkungen: Beide russische Oele verstopfen nach einigen Stunden die Retorte durch Kohlensubstanz, das Solardestillat besonders; dies letztere kann über 927° nicht mehr verarbeitet werden. Die schottischen Oele hingegen lassen nur sehr geringe Rückstände und verarbeiten sich ohne Schwierigkeiten.

1) Die Temperatur war zur Vergasung des Oels ungenügend, ein Theil blieb in der Retorte und verbrannte beim Oeffnen.
2) Hielt sich 3 Wochen lang in einem Experimentirgasbehälter über Wasser unverändert.
3) Bei diesem Versuch wurde das Oel über glühenden Koks geleitet.

mit carburirtem Leuchtgas gespeist wurde. Eine Probe Oelgas gab z. B. die folgenden Resultate mit verschiedenen Brennern.

| | Verbrauch in Litern die Stunde | Leuchtkraft für 150 Liter V.-K. |
|---|---|---|
| Sugg's London Argand Nr. 1 (Engl. Normalbrenner) | 56 | 29,9 |
| | 61 | 32,1 |
| | 71 | 31,2 |
| Sugg's K Argand . . . . | 93 | 30,5 |
| | 115 | 31,5 |
| | 133 | 29,8 |
| Sugg's 70 bis 70 Kerzen Argand | 158 | 30,0 |
| | 159 | 29,8 |
| | 177 | 31,0 |
| | 221 | 32,7 |
| | 233 | 32,2 |
| Bray's Union-Jet Nr. 0000 | 21 | 30,6 |
| | 29 | 31,9 |
| | 37 | 32,8 |

Vor der Bestimmung des Wasserstoffs und Methans durch Explosion wurden die höheren Glieder der Methanreihe nach Lewes Vorschlag mit Paraffinöl entfernt. Das russische Oel, insbesondere das sogen. Lüsteröl gibt viel Kohlenabsatz in der Retorte. Die Verarbeitung dieser Oele erfordert daher häufige Unterbrechungen zur Reinigung der Retorten. Bei den Schieferölen sind diese Verstopfungen viel seltener. — Eine bestimmte Temperatur gibt immer die besten Resultate. Darunter ist die Leuchtkraft des Gases geringer, darüber fällt sie ebenfalls stark ab bei wachsendem Gasvolum. Bei Kohle erhält man bekanntlich bei hohen Temperaturen die besten Resultate. Neben den aus den Tabellen ersichtlichen Oelen wurden auch Hochofenöle untersucht. Die Resultate versprechen wenig, bei niederer Temperatur wenig und schwach-

**Tabelle II. Beschreibung und Preis der Oele.**

| Name | A. Lüster | B. Solar-Destillat | C. Schiefer-Oel | D. Schiefer-Oel |
|---|---|---|---|---|
| Preis für 100 Kilogrm. Mark | 6,11 | 7,40 | 11,45 | 7,09 |
| Fractionirte Destillation (Thermometer im Dampf) . . . . . | Erster Tropfen bei 115°<br>85 Proc. bei 270° | Erster Tr. bei 110°<br>65 Proc. bei 345° | Erster Tr. bei 225°<br>55 Proc. bei 350° | Erster Tr. bei 250°<br>40 Proc. bei 350° |
| Beste Ausbeute . . . . . . . | 46,4 Kubikm. von<br>49,6 Kerzen | 51,6 Kubikm.,<br>48,2 Kerzen | 51,3 Kubikm.,<br>41,2 Kerzen | 41,4 Kubikm.,<br>62,9 Kerzen |
| Stundenkerzen aus 1 Liter . . | 153 | 166 | 141 | 174 |
| 100 Kubikm. 16 Kerzengas um 1 Kerze aufzubessern kostet an Oel allein . . . . . . . . | 25,6 Pfg. | 25,6 Pfg. | 46,0 Pfg. | 23,2 Pfg. |

leuchtendes Gas; während bei hohen Temperaturen Verstopfungen häufig sind und das Gas arm ist. Das beste Resultat war wenig mehr als die Hälfte des Lichtwerths aus dem Schieferöl. — Tabelle III enthält die Resultate der Vergasung von mit Oel getränkter Steinkohle. Trotz der günstigen Ergebnisse dürfte die praktische Einführung schwierig sein, wegen der Verschlechterung des Steinkohlentheers und der Ungleichmässigkeit der Resultate. Bei rohem russischen Oel (von Noworossisk) wurde überhaupt keine Leuchtkraftmehrung erzielt. Dasselbe scheint einfach fast unverändert aus der Retorte in den Condensator zu destilliren.

**Tabelle III. Aufbesserung von Steinkohlengas durch Mischung von Lüster-Oel mit der vergasten Kohle.**

| Verwendete Kohle | Oelmenge Procent der Kohle | Stundenkerzen aus 100 Kilogrm. Kohle | Vermehrung derselben durch das Oel | Kosten d. Oels z. Anreicherg. von 100 Kbm. 16 Kerzengas um 1 Kerze |
|---|---|---|---|---|
| Harecastle-Nusskohle | — | 3244 | | |
| „ „ | 1,0 | 3461 | 217 | |
| „ „ | 0,5 | 3484 | 240 | |
| „ „ | 0,5 | 3409 | 165 | |
| | 2,0 | | 622 | 13 Pfg. |
| Holbrook-Kohle | — | 3372 | | |
| „ „ | 0,5 | 3574 | 202 | |
| „ „ | 0,5 | 3462 | 90 | |
| | 1,0 | | 292 | 14 Pfg. |

**Tabelle IV. Verhältniss zwischen dem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen und der Leuchtkraft des Oelgases.**

| | Mittlere Vergasungstemperatur Grade C. | Leuchtkraft V.-K. für 150 Liter | Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen Vol.-Proc. | Kerzen auf 1 Vol.-Proc. schwerer Kohlenwasserstoffe |
|---|---|---|---|---|
| A. Lüster-Oel | 636 | 30,8 | 11,4 | 2,70 |
| | 766 | 49,6 | 28,3 | 1,75 |
| | 854 | 35,7 | 17,3 | 2,06 |
| | 867 | 25,0 | 11,6 | 2,16 |
| B. Solar-Destillat | 749 | 41,0 | 42,3 | 1,37 |
| | 785 | 48,2 | 28,4 | 1,70 |
| | 921 | 22,0 | 8,3 | 2,65 |
| C. Schiefer-Oel | 827 | 58,2 | 26,9 | 1,53 |
| | 887 | 34,3 | 19,4 | 1,77 |
| D. Schiefer-Oel | 786 | 62,9 | 45,6 | 1,38 |
| | 888 | 46,3 | 27,5 | 1,69 |
| Zum Vergleich gewöhnl. 16 Kerzen-Steinkohlengas | | 16 | 4 | 4 |

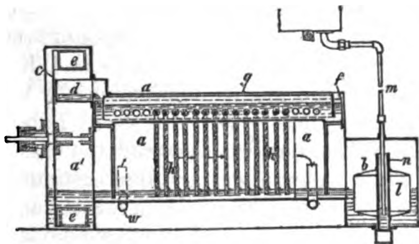
Leuchtgasdarstellung in Amerika. W. Hempel[1]) beschreibt die Verfahren von Tessié du Motay, Lowe, Granger u. s. w.[2]), welche für Deutschland wohl nur so weit in Betracht kommen, dass damit, zur Zeit des grössten Gasverbrauchs, rasch grosse Mengen Leuchtgas hergestellt werden können.

Leuchtgasherstellung. A. Bell[3]) will gewöhnliches Kohlengas mit Oelgas mischen. — B. H. Thwaite[4]) lässt Oel in die mit Kohlen gefüllten Schachtöfen einfliessen.

Zur Erzeugung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen werden nach G. M. St. Wilson (D. R. P. Nr. 65 694) Oeldämpfe, gemischt mit Wasserdampf und Luft durch heisse Retorten geleitet. — Umständlich ist das entsprechende Verfahren von J. M. Goldsmith (D. R. P. Nr. 70 134).

Carburirapparat von Herzig & Rund (D. R. P. Nr. 70 133). In dem oberen Theile der Carburirkammer *a* (Fig. 14) ist ein flaches Gefäss *f* angeordnet, dessen Boden von einer Reihe verticaler Hülsen durchsetzt ist, durch welche Saugdochte *h* hindurch gehen. Diese letzteren hängen bis auf den Boden der Carburirkammer herab und werden durch an dem Deckel *g* des Gefässes *f* befestigte Rippen, welche durch Eintauchen in die Flüssigkeit gleichzeitig den luftdichten Verschluss der Carburirkammer bewirken, in die zwischen den Hülsen stehende Carburirflüssigkeit eingedrückt, so dass sie die Carburirflüssigkeit heberartig aus dem Gefäss *f* in die Carburirkammer herabsaugen und gleichzeitig von der überlaufenden Flüssigkeit berieselt werden. Die sich am Boden der Kammer *a* ansammelnde Flüssigkeit wird durch ein Schöpfwerk *c e*, welches in der sich an die Carburirkammer seitlich anschliessenden Kammer *b* angebracht ist, in die Schale *d* und von da in das Gefäss *f* befördert, so dass auch die specifisch schwereren Theile zur Verdunstung gelangen. Die zu carburirende Luft wird durch das Rohr *w* in den unteren Theil der Carburirkammer *a* eingedrückt, streicht in diesem, den verticalen Scheidewänden desselben entlang, zwischen den Dochten *h* hindurch, sättigt sich auf diesem langen Wege mit der Flüssigkeit und tritt am anderen Ende der Kammer *a* aus. Die Carburirkammer *a* wird aus einem oberhalb derselben aufgestellten Gefäss

Fig. 14.




1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 465.
2) Vergl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1894).
3) Gasworld 19 S. *154.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *115.

ununterbrochen durch das Rohr *m* mit Flüssigkeit gespeist, indem dasselbe in die Quecksilber enthaltende Hülse *n* des in einem mit der Kammer *a* communicirenden Behälter *b* angeordneten Schwimmers *l* hineinreicht und, je nach dem Stande der Flüssigkeit in *a*, vom Quecksilber geschlossen oder freigegeben wird.

Carburirapparat von W. Smethurst und J. Wade. Eine Pumpe saugt Luft und Gas in die mit Siebwänden und Vertheilungsplatten ausgestattete Siebkammer, woselbst eine Vermischung des Luft- und Gasgemisches stattfindet. Von hier aus tritt das Gemisch alsdann in eine Mischkammer, in welcher mit Hülfe von mit Rührarmen versehenen, in entgegengesetzter Richtung rotirenden Scheiben und eines Siebcylinders die in der Siebkammer begonnene Mischung vollendet wird.

Carburation von Leuchtgas bespricht H. Bunte[1]). Er bestätigt die Verminderung der Leuchtkraft der Flammen bei überschüssiger Luftzufuhr (vgl. J. 1883. 1230). Es wurden dann Versuche angestellt über die Kältebeständigkeit des Karlsruher Leuchtgases, um zu ermitteln, bis zu welcher Temperatur die Abkühlung erfolgen kann, ohne dass sich merkliche Mengen der dampfförmig im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe ausscheiden. Oefters wiederholte Bestimmungen im Leuchtgas ergaben als Durchschnitt einen Gehalt von 40 bis 42 Grm. Benzol und Homologe (Toluol) in 1 Kubikm. NV. Gas und eine Leuchtkraft von 26 Hfl. (Hefnerlichte) (21 VK) bei 150 Liter Stundenconsum. Das Leuchtgas wurde, wie es im Laboratorium zur Verfügung stand, zu den Kälteversuchen verwendet, und die Menge der jeweils abgeschiedenen Condensationsprodukte bestimmt; gleichzeitig wurde der Einfluss der Abkühlung bezw. der Abscheidung der Dämpfe auf die Leuchtkraft festgestellt. Diese Kälteversuche können als Decarburirungsversuche bezeichnet werden. Das Ergebniss dieser Versuche, wie es sich im Durchschnitt aus einer grösseren Zahl von Beobachtungen darstellen lässt, ist aus der Tabelle zu ersehen:

| Temperatur | Menge der abgeschiedenen Kohlenwasserstoffdämpfe | Verminderung der Leuchtkraft in Proc. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Zweilochbr. | Argand |
| — 5° | 0 Grm. | | 0 | 0 |
| — 6° | 0,23 " | | — | 2,3 Proc. |
| —10° | 3,8 " | —10,5° | — | 3,8 " |
| —13° | 9,9 " | —11,0° | 16 Proc. | — |
| —14° | 11,1 " | | | |
| —15° | 13,1 " | —15,0° | 37 " | 17 " |
| —16° | 13,8 " | —15½ | | 18 " |
| —17° | 14,0 " | —16¼ | 46 " | — |

Das abzukühlende Gas durchzog Glasschlangen, welche in die kalten Salzbäder eingehängt waren, und schied je nach der Temperatur von —6 bis —10° Kohlenwasserstoffdämpfe in flüssiger Form aus. Die abgekühlten Gasmengen, sowie die Menge der abgeschiedenen Condensationsprodukte und die Leuchtkraft des abgekühlten Gases wurde

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 442.

während des Versuchs ermittelt. Bis zu einer Temperatur von etwa —5° zeigte sich keine oder doch nur eine sehr geringe Einwirkung. Zunächst machte sich dieselbe durch eine Leuchtkraftverminderung beim Zweilochbrenner bemerklich, während der Argandbrenner gegen die geringe Abscheidung von Condensationsprodukten noch unempfindlich war. Bezieht man die Verminderung der Leuchtkraft auf die Lichtstärke des ursprünglichen Gases, so entspricht beim Zweilochbrenner die Verminderung etwa der Menge der abgeschiedenen Produkte, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen. Durch eine Abkühlung auf —16° wurde die Leuchtkraft im Zweilochbrenner um etwa 46 Proc. oder fast auf die Hälfte vermindert, während im Argandbrenner nur eine Abnahme um etwa 16 Proc. zu bemerken war. Bei —10° war nur eine sehr geringe Abnahme der Leuchtkraft im Argandbrenner zu beobachten. Es zeigt sich hier auffallend der grosse Einfluss des Brenners auf die Ausnutzung der Leuchtflammen und zwar in der Richtung, dass der Argandbrenner ein schlechteres Gas besser zur Lichtentwickelung zu bringen vermag als andere Brenner, namentlich der Zweilochbrenner. — Die abgeschiedenen Condensationsprodukte bestanden aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5 | Proc. | Olefine, | |
| 50 | „ | Benzol | 75 Proc., |
| 25 | „ | Toluol | |
| 20 | „ | höhere arom. Homologe | |
| 100 | Proc. | | |

Durch nachträgliche Zuführung von Benzol konnte das durch Abkühlung theilweise entleuchtete Gas wieder auf die ursprüngliche Leuchtkraft gebracht werden. Bei diesen Kälteversuchen war selbstverständlich nur ein Theil und sogar nur ein verhältnissmässig kleiner Theil der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe ausgeschieden und wieder durch andere Kohlenwasserstoffe ersetzt worden. Um eine kräftigere Einwirkung zu erreichen, wurden in einer zweiten Versuchsreihe durch chemische Mittel sämmtliche, normal im Leuchtgas enthaltene lichtgebende Kohlenwasserstoffe herausgenommen und das nur schwachleuchtende Gasgemisch durch andere flüchtige Kohlenwasserstoffe carburirt. Zur Herstellung dieses schwachleuchtenden Gases wurde Leuchtgas durch aus Glasröhren gebildete, scrubberartige Thürme geleitet, welche mit rauchender Schwefelsäure berieselt wurden; nach dem Austritt aus diesen Thürmen enthielt der Gasrest nur noch sehr geringe Mengen von Aethylen und Benzol und besass bei 150 Liter im Argandbrenner verbrannt eine Leuchtkraft von etwa 2 bis 3 Kerzen. Dieses schwachleuchtende Gas, das seine Leuchtkraft dem Methan und dem geringen Rest nicht völlig absorbirten Aethylens und aromatischer Kohlenwasserstoffe verdankt, wurde mit den Dämpfen von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen carburirt, die Menge des Carburationsmittels und die Leuchtkraft des Gemisches ermittelt. Der zur Verbrennung bestimmte Gasstrom des schwachleuchtenden Gases wurde nach dem Durchgang durch die Gasuhr in zwei Theile getheilt; der eine Theil

ging direct nach einer Mischkammer, der andere durchstrich ein Gefäss mit dem jeweils verwendeten Carburationsmittel, sättigte sich mit dessen Dämpfen und vereinigte sich in der Mischkammer mit dem direct zugeleiteten Gasstrom. Der Gewichtsverlust des Gefässes mit dem Carburationsmittel ergab die während des Versuches verbrauchte Menge des Kohlenwasserstoffes. Die beiden vereinigten Gasströme gingen nach dem Durchgang durch die Mischkammer zum Brenner und die erzeugte Flamme wurde photometrirt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

| Carburationsmittel | Leuchtkraft von 150 Liter Gas | Verbrauch an Carburationsmittel für 100 Hfl. | | Zweilochbrenner | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Argandbr. | Schnittbr. | Leucht-kraft des Gases für 150 Liter | Verbrauch an Carburationsmittel für 100 Hfl. |
| **I. Aromatische Kohlenwasserstoffe: $C_nH_{2n-6}$.** | | | | | |
| | Hfl. | Grm. | Grm. | Hfl. | Grm. |
| Benzol ($C_6H_6$) Siedep. 80° | 17 | 30 | | 5 | 127 |
| | 20 | 37 | 45 | 7 | 90 |
| | 25 | 47 | | 16 | 80 |
| Toluol ($C_7H_8$) . . . 111° | 19 | 32 | 51 | 37 | 62 |
| **II. Petroleumkohlenwasserstoffe: $C_nH_{2n+2}$.** | | | | | |
| Pentan ($C_5H_{12}$) Sdp. 35 bis 40° | 17 | 160 | 190 | 8 | 467 |
| | 28 | 150 | | 15 | 333 |
| Hexan ($C_6H_{14}$) „ 65 „ 70° | 28 | — | 170 | | |
| | 15 | 90 | | | |
| Petroläther „ 75 „ 80° | 24 | 100 | 160 | | |
| | 32 | 140 | | | |
| **III. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: $C_nH_{2n}$.** | | | | | |
| Aethylen ($C_2H_4$) . . . . | 15 | 83 | — | 2 | 620 |
| | 31 | 136 | 232 | 14 | 260 |
| | | | | 24 | 210 |
| Amylen ($C_5H_{10}$) . . . . | 25 | 90 | 120 | 7 | 140 |
| | | | | 32 | 150 |
| | | | | 68 | 130 |

Betrachten wir zunächst die Zahlen, welche für den Argandbrenner ermittelt wurden, so ergibt sich, dass der Verbrauch an Carburationsmittel für die gleiche Lichtmenge, also für 100 Hefnerlichte, bei wechselnder Lichtstärke des carburirten Gases nicht gleich ist, sondern mit der Leuchtkraft wächst. Man findet z. B. für ein Gas von 17 Kerzen einen Verbrauch von 30 Grm. Benzol für die gewählte Lichtmenge von 100 Hfl. (für 1 Hfl. 0,3 Grm.); für Gas von 20 Hfl. bei 150 Liter 37 Grm. Benzol; bei 25 Hfl. von 47 Grm. Benzol. Mit steigender Leuchtkraft wächst also der Verbrauch an Carburationsmittel stärker als die erzeugte Lichtmenge. Wir finden also die bekannte Erfahrung bestätigt, dass man mit geringerem Aufwand an Carburationsmittel ein Gas von etwa 12 auf 14 Kerzen aufbessern kann, als ein anderes von

20 auf 22 Kerzen. Der Mehrverbrauch an Carburationsmittel ist ganz erheblich, namentlich bei Verwendung eines Argandbrenners. Dieser Brenner hat die Eigenschaft schlechteres Gas besser erscheinen zu lassen als gutes, oder er gestattet, verdünnte Mischungen lichtgebender Kohlenwasserstoffdämpfe verhältnissmässig besser auszunützen als concentrirtere. Bei dem Hohlkopfschnittbrenner ist die Ausnutzung mittlerer Gasqualitäten im Allgemeinen eine gleichmässigere; die Leuchtkraft steigt ziemlich annähernd im Verhältniss des zugeführten Carburationsmittels. Es ist deshalb für diesen Brenner nur eine Zahl in die Tabelle eingeschrieben, ein Verbrauch von 45 Grm. Benzol für 100 Hefnerlichte. Dieselben Verhältnisse wie beim Benzol wiederholen sich bei den anderen Carburationsmitteln. Das Toluol z. B. ergibt dem Benzol sehr ähnliche Verhältnisse. Wichtig ist der Verbrauch verschiedener Carburationsmittel, z. B. Benzol und Hexan, auf gleiche Leuchtkraftzunahme, also 100 Hfl., bezogen. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe auf gleiche Gewichte bezogen erhöhen ungleich stärker die Leuchtkraft als die Petroleumkohlenwasserstoffe. Während für 100 Hfl. etwa 45 Grm. Benzol erforderlich sind, werden vom Pentan 150 Grm. gebraucht, vom Hexan etwa 110, von Petroläther (Siedepunkt 75 bis 80°) etwa 100. Welchen grossen Einfluss die Verbrennungsbedingungen ausüben, erkennt man an dem Vergleich der Zahlen im Argandbrenner mit dem Zweilochbrenner; während beim ersteren die Verbrauchszahlen mit der grösseren Leuchtkraft steigen, gehen dieselben beim letzten, wie die Spalten 5 und 6 zeigen, erheblich zurück, so dass bei einem schwachleuchtenden Gas etwa die vierfache Menge Benzol wie im Argandbrenner für die Lichteinheit verbraucht wird, während bei einem schweren Gas von 37 Hfl. der Verbrauch nur wenig mehr beträgt als bei normalem Gas im Argandbrenner. — Bei der Carburation kann die Vermehrung der Kohlenwasserstoffdämpfe im Leuchtgas erfolgen.

1. durch sogenannte kalte Carburation, indem Leuchtgas mit den Dämpfen von fertiggebildeten, leichtflüchtigen aromatischen oder Petroleumkohlenwasserstoffen mehr oder weniger gesättigt wird, je nach der gewünschten Leuchtkraft des Gases, oder
2. durch Carburation in der Hitze, und zwar in zweierlei Weise,
   a) dadurch, dass zunächst leichtflüchtige Petroleumkohlenwasserstoffdämpfe dem Gas beigemischt und das Gemenge alsdann durch glühende Röhren geleitet, „fixirt“ wird, wobei ein Theil der Dämpfe unter Abspaltung von Wasserstoff in aromatische Kohlenwasserstoffe verwandelt, „aromatisirt“ wird, oder
   b) dadurch, dass an und für sich nicht flüchtige Kohlenwasserstoffe der Petroleumreihe: Petroleum, Petroleumrückstände, Gasöl, Paraffinöl u. s. w. oder Cannel und Boghead-Schiefer, welche bei der Destillation solche Oele liefern, in hoher Temperatur zu einem Leuchtgas, aus leichtflüchtigen Dämpfen und permanenten Gasen bestehend, zersetzt wird und dieses Gas dem aufzubessernden Gas direct beigemischt oder sogar mit demselben gleichzeitig erzeugt wird.

In folgender Tabelle sind 5 Typen von Carburationsmitteln ausgewählt, und zwar drei, welche zur Carburation auf heissem Wege benutzt werden, nämlich Cannelkohle, Thüringer Gasöl und Rohpetroleum,

| Carburationsmittel: | Cannelkohle | Thüringer Gasöl | Roh-Petroleum | Petroleum-sprit Gasolin | Roh-Benzol |
|---|---|---|---|---|---|
| a) Gasausbeute aus 100 Kilogr. Kbm. | 35 | 55 | 67 | — | — |
| b) Leuchtkraft des Gases für 150 Liter Hfl. | 42 | 43 | 55 | — | — |
| c) Werthzahl a × b . . . . . . . | 1470 | 2365 | 3685 | — | — |
| 100 Kilogrm. liefern Hfl.-Stunden | 9800 | 15 800 | 24 600 | 62 500 | 167000 |
| für 100 Hfl.-Stunden sind erforderlich Kilogrm. | 1,02 | 0,633 | 0,407 | 0,16 | 0,06 |
| für 1 Hfl. und 100 Kubikm. sind erforderlich . . . . Kilogrm. | 6,8 | 4,23 | 2,71 | 1,07 | 0,40 |
| 100 Kilogrm. kosten . . . . Mk. | 4,40 | 12 | unverzollt 9,35<br>verzollt 15,35 | 25 | 45 |
| 100 Hfl.-Stunden kosten . . . Pfg. | 4,5 | 7,6 | 3,8<br>6,2 | 4,0 | 2,7 |
| 1 Hfl. für 100 Kubikm. kostet . Pfg. | 29,9 | 50,7 | 25,4<br>41,6 | 26,7 | 18,0 |

und zwei, welche zur Carburation auf kaltem Wege dienen können, nämlich Petroleumsprit (Gasolin) und sogenanntes 90proc. Rohbenzol. Für die ersten drei genannten Aufbesserungsstoffe ist zunächst in den drei ersten Zeilen die mittlere Gasausbeute, die Leuchtkraft des Gases für 150 Liter die Stunde und die sich daraus durch Multiplikation ergebende „Werthzahl“ eingeschrieben. Für die Werthe der Cannelkohle sind die umfassenden Versuche von Schiele zu Grunde gelegt; für Thüringer Gasöl und Rohpetroleum gebräuchliche Mittelzahlen. Daraus sind die in der zweiten Abtheilung der Tabelle eingeschriebenen Zahlen abgeleitet, nämlich 1. die von 100 Kilogrm. Carburationsmittel gelieferte Lichtmenge, ausgedrückt in 100 Hfl., 2. die für 100 Hfl.-Stunden erforderliche Menge der einzelnen Carburationsmittel und 3. das für die Aufbesserung von 100 Kubikm. Gas um 1 Kerze erforderliche Gewicht; letztere Zahl ist aus der vorausgehenden durch Multiplikation mit 6,67 erhalten, weil sich die erzeugten Stundenkerzen und der Verbrauch auf eine Normalflamme mit 150 Liter Stundenconsum bezieht und der Verbrauch für 1 Kubikm. sich hiernach wie 150 : 1000 = 1 : 6,66 ... verhält. Der Maassstab von 100 Hfl. bezw. 100 Kubikm. statt der betreffenden Einheiten 1 Hfl. und 1 Kubikm. ist lediglich deshalb gewählt, um für die Werthe möglichst ganze Zahlen und nicht Brüche mit zahlreichen Nullen zu erhalten. In der dritten Abtheilung der Tabelle ist zunächst ein Durchschnittspreis für 100 Kilogrm. der einzelnen Carburationsmittel angenommen und sodann hieraus mit Hilfe der in der zweiten Abtheilung der Tabelle angegebenen Zahlen die Kosten für den

Aufwand an Carburationsmittel auf 100 Hfl.-Stunden und 1 Hfl. und 100 Kubikm. in Pfennigen berechnet. Es sollen und können diese Zahlen aber keinen allgemeinen, genauen Maassstab für den Preis und das Werthverhältniss der einzelnen Carburationsmittel liefern, da lediglich der Materialaufwand in Rechnung gezogen ist und die praktisch wichtigen Nebenkosten, etwa für Feuerung oder Nebenprodukte, z. B. Koks, Gaswasser, Theer, bei den drei ersten absichtlich ausser Acht gelassen sind. Weiter ist noch zu beachten, dass für die drei ersten Aufbesserungsmittel Betriebszahlen zu Grunde gelegt sind, während für die beiden anderen, Petroleumsprit und namentlich Benzol, die wohl etwas zu günstigen Versuchszahlen für die Rechnung benutzt wurden. Immerhin aber wird die untere Zahlenreihe zeigen, dass neben Cannel auch andere Aufbesserungsmaterialien sehr wohl für die Carburation des Leuchtgases in Frage kommen. Allerdings stellt sich der Kostenaufwand für 100 Hfl.-Stunden bei Anwendung von Thüringer Gasöl zur Zeit zum Syndikatspreis von 12 Mark für 100 Kilogrm. auf 7,6 Pfg. gegenüber 14,5 Pfg. bei Cannelkohle; der augenblickliche Preis von 12 Mark für Thüringer Oel ist aber kein natürlicher, und es dürfte nicht ausgeschlossen sein, dass für die besonderen Verwendungszwecke zur Carburation in Gasanstalten ein erheblicher Preisnachlass zu erreichen ist. Bei dem Rohpetroleum, das mit einem hohen Zoll belegt ist, stellt sich das Verhältniss ähnlich, wie aus der Vergleichung des Preises für 100 Hfl. ohne Zoll 3,8 Pfg. und mit Zoll 6,2 Pfg. hervorgeht. Thüringer Oel nach dem Conventionspreis und verzolltes Rohpetroleum würden in Bezug auf Preis und Werth als Aufbesserungsmittel sich nicht weit entfernen. — Von Interesse ist ein Vergleich der Carburationsmittel für die Anreicherung auf kaltem Wege: Petroleumsprit und Benzol, bei denen sich der Aufwand für 100 Hfl. unter den angenommenen Verhältnissen erheblich niedriger stellt als bei den anderen. Namentlich erscheint das Benzol zu dem gegenwärtigen ausserordentlich niedrigen Preisstand von 45 Mark für 100 Kilogrm. 90proc. Benzol zur Zeit das billigste von allen Carburationsmitteln, da es für 100 Hfl.-Stunden nur einen Aufwand von 2,7 Pfg. erfordert. Wenn man auch annimmt, dass die der Rechnung zu Grunde liegende Versuchszahl für das käufliche Produkt sehr günstig ist und bei Anwendung im Grossen der Aufwand sich vergrössern dürfte, so ist das Ergebniss doch jedenfalls wichtig genug, um die besondere Aufmerksamkeit auf sich zu lenken; denn das Benzol stellt gewissermaassen das natürliche Carburationsmittel für das Steinkohlenleuchtgas dar, da dessen ursprüngliche Leuchtkraft in der Hauptsache von Benzoldämpfen herrührt. Allerdings muss man sich erinnern, dass bisher bei weitem die grösste Menge dieses Rohbenzols aus dem Theer der Steinkohlengasanstalten gewonnen wurde, und dass ein einigermaassen starker Verbrauch für Carburation die zur Verfügung stehende Menge schnell reduciren und eine Preissteigerung veranlassen würde. Wir besitzen aber noch eine andere Quelle für Benzol, das der Carburation dienen kann, in den Condensationsprodukten, welche sich

bei der Verdichtung des sogen. Fettgases für die Beleuchtung von Eisenbahnwagen nach dem System Pintsch abscheiden. Diese Oele sind denjenigen sehr ähnlich, welche sich bei niedriger Temperatur aus dem Leuchtgas condensiren und bei unseren Kälteversuchen erhalten wurden. (Vgl. J. 1890. 134.) Die Untersuchung aus solchen Condensationsprodukten abdestillirter Oele, welche zur Carburation Verwendung finden, hat folgende mittlere Zusammensetzung ergeben:

| | | |
|---|---|---|
| 70 | Proc. | Benzol, |
| 15 | „ | Toluol, |
| 5 | „ | höhere aromatische Homologe, |
| 10 | „ | Homologe des Aethylens (aus der addirten Brommenge berechnet). |
| 100. | | |

Aber auch diese Quelle würde wohl bald erschöpft sein, wenn ein erheblicher Verbrauch an Rohbenzol zu Carburationszwecken stattfinden würde. In neuerer Zeit erschliesst sich nun eine andere Quelle für Rohbenzol in den Destillationskokereien.

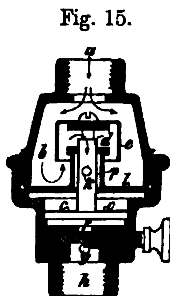
Leuchtgas im Gasometer. Nach W. Leybold[1]) mischen sich die im Laufe der Entgasung gebildeten Gasarten im Gasometer oft erst nach Stunden.

Gasbehälterglocken. Nach O. Intze (D. R. P. Nr. 65401) wird eine vollkommene, jedem beliebig gerichteten Winddruck widerstehende Vertical- und Parallelführung von Gasbehälterglocken dadurch erzielt, dass immer zwei nebeneinander liegende Seil- oder Kettentheile, die den Oberrand der Gasbehälterglocke mit dem Unterrand derselben verbinden und über feste Rollen geführt werden, symmetrisch zu einander angeordnet sind, d. h. abwechselnd vom Oberrande zum Unterrande fallend und vom Unterrande zum Oberrande ansteigend.

Gasbehälterführung nach M. M. Rotten (D. R. P. Nr. 67396) und P. Pfeiffer[2]).

Gasdruckregler von Fleischer & Cp. (D. R. P. Nr. 67390, 68624), R. Fleischhauer (D. R. P. Nr. 69484), J. Love (D. R. P. Nr. 67600), F. Stahlschmidt (D. R. P. Nr. 68634) und Maatschappy Eureka (D. R. P. Nr. 65959).

Fig. 15.



Gasdruckregler für absteigende Leitungen. Nach Fr. Siemens & Cp. (D. R. P. Nr. 66922) tritt das Gas durch den Einlassstutzen *a* (Fig. 15) in die Vorkammer *b*, in welcher es behufs Ablegung des mitgeführten Schmutzes durch den die Oeffnung des Ventilrohres *d* deckenden und dasselbe seitlich überragenden Hut *e* gezwungen wird, seine Richtung zu ändern. Aus dem Ventilrohr *d*, welches mit seinem ganzen Querschnitt dem Gase eine Durchströmungsöffnung gewährt, gelangt dasselbe in den

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 261.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. *1175.

Raum unterhalb des Kolbens *c*, von wo es durch die Oeffnung *f* an den Mündungen der Kanäle *g* vorbei in den Ausgangsstutzen *h* austritt. Durch die mittels Oeffnungen *k* mit der unteren Seite des Schwimmerkolbens *c* communicirende Gaskammer *p* wird erreicht, dass der unvermeidliche Uebertritt des Gases über den Schwimmerkolben an der Aussenseite des Schwimmrohres entlang in möglichst gleichmässiger Weise entsprechend dem erstrebten gleichmässigen Gasverbrauch erfolgt.

Gaserzeugung für den Kopf der Bevölkerung im Jahre 1891/92 in 60 Städten Deutschlands.

| | Kubikm. | | Kubikm. |
|---|---|---|---|
| Köln | 105,0 | Fürth | 50,0 |
| St. Johann | 86,7 | Nürnberg | 49,7 |
| Pforzheim | 83,9 | Witten | 49,7 |
| Karlsruhe | 81,7 | Halle | 49,5 |
| Leipzig | 80,2 | Magdeburg | 48,6 |
| Baden | 78,6 | Osnabrück | 48,5 |
| Charlottenburg | 77,8 | Kiel | 48,4 |
| Mannheim | 74,6 | Stettin | 48,3 |
| Hamburg | 71,7 | Bochum | 48,1 |
| Hamm i. W. | 70,7 | Cottbus | 48,1 |
| Hanau | 70,6 | Zwickau | 47,1 |
| Dresden | 69,8 | Duisburg | 47,1 |
| Bremen | 68,8 | Chemnitz | 47,1 |
| Bonn | 64,7 | Plauen | 47,0 |
| Berlin | 63,7 | Hagen | 46,6 |
| Düsseldorf | 62,2 | Hildesheim | 46,4 |
| Mainz | 61,2 | Mühlheim a. d. Ruhr | 44,0 |
| Elberfeld | 61,0 | Heilbronn | 43,4 |
| Barmen | 60,7 | München | 43,4 |
| Trier | 57,0 | Breslau | 40,8 |
| Göttingen | 56,8 | Mühlheim a. Rh. | 40,7 |
| Remscheid | 56,7 | Darmstadt | 39,0 |
| Offenbach | 56,4 | Posen | 38,3 |
| Mühlhausen i. E. | 56,1 | Münster i. W. | 38,2 |
| Wiesbaden | 55,4 | Schalke | 35,4 |
| Cassel | 53,3 | Rostock | 35,0 |
| Bielefeld | 52,8 | Brandenburg | 33,0 |
| Strassburg | 52,7 | Würzburg | 32,2 |
| Kaiserslautern | 51,8 | Königsberg | 30,9 |
| Freiburg | 50,9 | Danzig | 28,3 |

**Untersuchungsverfahren.** Zur Heizwerthbestimmung von Leuchtgas will es Bueb[1]) unter einem kleinen Kessel mit fortwährend durchfliessendem Wasser verbrennen. Der Apparat kostet 270 Mark. (Das S. 1 besprochene Verfahren ist genauer und billiger.)

Zur Bestimmung der in der Grubenluft enthaltenen Menge schlagender Wetter versetzt sie L. Poussigue[2]) mit einem Probegas bekannter Zusammensetzung, bis sich das Gemisch

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 81.

2) Bullet. soc. miner. 6 S. 249; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 391.

entzünden lässt. Wesentlich dasselbe Verfahren verwendet H. Le Chatelier[1]) zum Nachweis brennbarer Gase in der Luft.

Zum Auffinden kleiner Mengen brennbarer Gase und Dämpfe in der Luft verwendet F. Clowes[2]) eine Sicherheitslampe, neben deren Flamme ein Röhrchen zum Einleiten von Wasserstoff mündet. Der Wasserstoff wird in kleinen Stahlcylindern in der Tasche mitgeführt. Soll der Zustand der Luft untersucht werden, so wird der Stahlcylinder mit dem Röhrchen verbunden, der Wasserstoff strömt aus, entzündet sich an der gewöhnlichen Flamme und diese selbst wird durch einen Mechanismus von aussen gelöscht. Die so in der Sicherheitslampe brennende Wasserstoffflamme ist gegenüber der Luft beigemengten Gasen weitaus empfindlicher und zeigt schon $^1/_4$ Proc. derselben mit Sicherheit an.

Das Verhalten von Sicherheitslampen gegen brennbare Gasgemenge untersuchte H. Kämmerer und Th. Oppler[3]); berücksichtigt wurden Aethyläther, Benzol, Aceton, Methylalkohol, Aethylalkohol, Mischgas, Wasserstoff, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Bei Prüfung der Lampen 1 bis 5 kam man im Laufe der Untersuchung mit allen Gasgemischen, mit Ausnahme eines Gemisches von Luft mit Schwefelkohlenstoff, zu folgenden Ergebnissen:

1) Sind der Luft nur geringe Mengen des Dampfes beigemengt, so verlängert sich die Flamme um einige Millimeter und wird spitzer.

Hierbei wurde beobachtet, dass die Flammen der Benzinlampen viel empfindlicher sind, d. h. frühere und grössere Verlängerungen zeigen, als die Flammen der Oellampen, was wohl der grösseren Flüchtigkeit des Brennstoffes zuzuschreiben ist.

2) Sind der Luft grössere Mengen des Dampfes beigemengt, so wird die Verlängerung der Flamme bedeutender. Dieselbe wird unruhig und steigt über den Rand des Drahtnetzes hinaus bis an den Deckel des Drahtkorbes.

Die derartig verlängerte Flamme zeigt eine gekrümmte Gestalt, ist im oberen Theile roth gefärbt und russt etwas.

3) Sind die Volumverhältnisse zwischen Luft und dem betreffenden Dampf derart, dass der vorhandene Sauerstoff eben noch hinreicht, um den vorhandenen Dampf zu verbrennen (es ist dann die Explosionskraft am grössten), so treten in rascher Folge die unter 2) beschriebenen Erscheinungen auf; es entzündet sich innerhalb des Drahtnetzes das zu den Maschen desselben eintretende Gasgemenge und bildet eine Aureole.

Die eigentliche Flamme der Lampe verlöscht, während das Gasgemenge (die Aureole) innerhalb des Drahtnetzes an der Wand desselben noch eine Zeit lang fortbrennt.

4) Ist von den betreffenden brennbaren Gasen der Luft mehr beigemengt, als der restirende Sauerstoff zu verbrennen vermag, so treten die unter 3) aufgeführten Erscheinungen auf, doch verlöschen die gebildeten Aureolen schon nach kurzer Zeit. Hierbei machte man die Beobachtung, dass die Aureole bei den Oellampen sich länger hielt, als bei den Benzinlampen.

Diese Erscheinung dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, dass das Drahtnetz bei Oellampen auf eine höhere Temperatur erwärmt wird, als bei Benzinlampen.

---

1) Annal. chem. phys. Juli 1893.
2) Gasworld 18 S. 180.
3) Verhandl. der bayer. Vertr. der angew. Chemie 1892.

Abweichend verhielt sich der Schwefelkohlenstoff. Zunächst zeigte er dieselben Erscheinungen wie die übrigen Gasgemenge, so lange die Menge des der Luft beigemengten Dampfes eine geringe und mithin auch die Flammenverlängerung eine unbedeutende war. Zeigte sich die Flammenverlängerung so bedeutend, dass die Flamme bis zum Deckel reichte, oder kam es zu einer Aureolenbildung, so trat nach einiger Zeit auch Entzündung des Schwefelkohlenstoffs ausserhalb der Lampe ein.

Die Versuchsgasanstalt in München verwendet nach E. Schilling[1]) zur Entgasung von Kohlenproben eine Retorte eines in normalem Betrieb befindlichen Münchener Neunerofens, dessen übrige Retorten für den gewöhnlichen Betrieb arbeiten. Das Gas dieser Retorte wird durch einen im Sattelrohr befindlichen Schieber gegen die Vorlage des Ofens abgesperrt, während eine 75 Millim. weite schmiedeiserne Leitung dasselbe der Versuchsgasanstalt zuführt und von derselben wieder nach der Ofenvorlage zurückleitet, so dass das Versuchsgas dem Betriebe nicht verloren geht. Zur Bestimmung der Gasausbeute und der Leuchtkraft genügt eine Vergasungsperiode von 4 Stunden mit 150 Kilogrm. Kohlenladung, für die Nebenprodukte sind 3 weitere Destillationen mit je 150 Kilogrm. Kohlen, also zusammen 600 Kilogrm. Kohlen erforderlich. Der Sicherheit wegen wird der gleiche Versuch am folgenden Tage wiederholt, so dass die Untersuchung einer Kohlensorte mindestens 2 Tage Zeit und ein Kohlengewicht von 1200 Kilogrm. erfordert. Ein Theil des Gases wird fortlaufend in die angrenzende Photometerkammer geleitet und hier etwa alle 10 Minuten photometrirt. Die mittlere Leuchtkraft des Gases erhält man, wenn man die jeweilige Gasproduktion mit der entsprechenden Leuchtkraft multiplicirt und die Summe dieser Produkte schliesslich durch die gesammte gewonnene Gasmenge dividirt. Wesentlich ist die Einschaltung eines kleinen Theerscheiders. — Von der Retorte geht das Gas in eine kleine Vorlage, durchzieht einen Wasserkühler, Theerscheider, Scrubber, zwei Reiniger und die Gasuhr. Hinter dieser ist ein Wechsel eingeschaltet, durch welchen die Leitung so weit gedrosselt wird, dass ein Theil des Gases noch mit etwa 30 Millim. Druck durch eine kleine Leitung in das Photometerzimmer gelangen kann. Zur Vorlage ist ein alter 150-Millim.-Gassyphon verwendet, dessen beide Ausgänge zugemacht sind. Das Zuführungsrohr ist durch den Deckel eingeführt und taucht etwa 30 Millim. in die Flüssigkeit. Der Kühler besteht aus einem alten schmiedeisernen Behälter von 1,9 Meter Länge, 0,6 Meter Höhe und Breite, in den ein Schlangenrohr von 8 Centim. Weite einmontirt ist. Der Behälter hat Zu- und Abfluss für das Kühlwasser aus der Wasserleitung. An die Kühlung reiht sich der Theerscheider und an diesen ein Scrubber, welcher aus einem alten gusseisernen Rohrstück von 0,5 Meter Durchmesser und 1,4 Meter Höhe hergestellt ist, das oben

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 606.

und unten mit Holzdeckeln zugemacht und mit Cement abgedichtet ist. Dieser Scrubber, welcher früher zur alleinigen Theerabscheidung diente, kann zur Waschung des Gases eingerichtet werden; die Reiniger, von denen einer allein zur Absorption des Schwefelwasserstoffs ausreicht, sind aus 4 Millim. starkem Eisenblech gefertigt, 1,6 Meter lang, 1 Meter breit und hoch, mit Wassertassen und abnehmbarem Deckel, und enthalten auf 2 Holzrosten eine je 25 bis 30 Centim. hohe Lage Reinigungsmasse. Eine Erneuerung der Masse wurde selbst bei Braunkohlen erst nach 20stündiger Versuchsdauer nothwendig. An die Reiniger reiht sich ein 80flammiger Gasmesser, an welchem die Gasproduktion abgelesen wird. Die Leitung ist von der Retorte weg 75 Millim., zwischen den Apparaten 50 Millim. weit. Alle Apparate sind mit den erforderlichen Theerabläufen versehen, in der Leitung sind Thermometer und Probehähne zur Entnahme für Gasproben, zur Untersuchung auf Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak angebracht. Hinter der Uhr zweigt die Leitung zum Photometer ab, welches nach Bedarf eingerichtet ist. — Ein Versuch wird nun in folgender Weise ausgeführt: Früh 5 Uhr wird die Proberetorte gezogen, die Verbindung vom Steigrohr zur Vorlage abgesperrt, dagegen der zur Versuchsanstalt führende Schieber geöffnet und hierauf die Retorte mit den gewogenen Kohlen beschickt. Der Gasmesserstand ist notirt, sämmtliche unter den Theerabläufen stehenden Gefässe sind entleert. Während des Versuches, der vorerst nur zur Bestimmung der Nebenprodukte dient, gibt ein Arbeiter acht, dass die Gefässe öfters in ein tarirtes bereitstehendes Fass ausgeleert werden. Um 9 Uhr wird die Retorte gezogen und hierbei der Koks in einem unter den Retortenkopf gestellten starken Blechkasten aufgefangen. Der Kasten wird mit einem mit Lehm aufgedichteten und verschraubten Deckel geschlossen, wodurch der Koks ohne Wasser gelöscht wird. Der Deckel besitzt in der Mitte einen Hahn, durch welchen das noch sich entwickelnde Gas ausblasen kann, bis der Koks abgekühlt ist und gewogen werden kann. In ähnlicher Weise werden 4 Destillationen nach einander ausgeführt. Während des vorletzten Versuches von 1 bis 5 Uhr werden die photometrischen Messungen ausgeführt. Die letzte Destillation endet Abends 9 Uhr. Die gesammelten Nebenprodukte, Theer und Gaswasser, werden getrennt und einzeln gewogen, ebenso die Koksmengen. Um nun zu einem Bild über den Werth der Kohle zu gelangen, wird einmal die Gasausbeute und die Leuchtkraft des Gases und ferner die Menge und der Werth der Nebenprodukte ermittelt. — Bei der Berechnung der Versuchsresultate wird von den Kosten der Kohlen der Werth der Nebenprodukte abgezogen. Der Werth des Koks ergibt sich, wenn man von der durch den Versuch gefundenen Koksmenge diejenige in Abzug bringt, welche zur Unterfeuerung der Oefen verbraucht wird, sowie diejenige, welche bei dem Durchlaufen durch eine Brechmaschine als Lösche abfällt. Sonst wird noch der Theer, sowie das Ammoniak, als Sulfat berechnet, berücksichtigt. Aus diesen Zahlen berechnen sich unmittelbar die Kosten für

100 Kubikm. Gas aus der betreffenden Kohle. — Gewöhnlich ist jedoch die Leuchtkraft dieses Gases noch eine zu geringe, das Gas muss aufgebessert werden. Es lassen sich die Kosten des erforderlichen Aufbesserungsgases ganz in ähnlicher Weise berechnen und man erhält sodann durch einfache Rechnung die Kosten für 100 Kubikm. Gasmischung von bestimmter vorgeschriebener Leuchtkraft. Diese Basis ist geeignet für einen Vergleich verschiedener Kohlen, bez. Zusatzkohlen. — Noch übersichtlicher gestaltet sich der Vergleich, wenn man, anstatt zu fragen, was kosten z. B. 100 Kubikm. 16 Kerzengas bei gegebenem Preis der Kohle, die Frage stellt, was dürfen die Kohlen kosten, damit 100 Kubikm. 16 Kerzengas einen bestimmten Preis nicht überschreiten. Setzt man dabei die Kosten einer bekannten Kohle = 1, so ergeben sich für die zu untersuchenden Kohlen directe den Werth ausdrückende einfache Verhältnisszahlen.

## Heizgas.

Mischgas und Generatorgas. F. Fischer[1]) untersuchte eine neue Anlage für Mischgas, welche schlechtes Gas lieferte, weil übermässig Wasserdampf zugeführt wurde. — Für die Vergasung von Kohlenstoff kommen bekanntlich[2]) folgende Reactionen in Frage:

| | | Wärmetönung | Brennwerth der erhaltenen Gase |
|---|---|---|---|
| 1. | $C + O_2 = CO_2$ . . . | 97000 | 0 |
| 2. | $C + O = CO$ . . . | 29000 | 68000 |
| 3. | $C + CO_2 = 2CO$ . . | — 39000 | 136000 |
| 4. | $C + H_2O = CO + H_2$ | — 39400 | 136400 |
| | (Wasserdampf von 20° | — 28600 | 125600) |
| 5. | $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ | — 39800 | 136800 |
| | (Wasserdampf von 20° | — 28200 | 125200) |

Bei der Vergasung von Kohlenstoff durch atmosphärische Luft nach Gleichung 2 erfordern somit 12 Kilogrm. Kohlenstoff 11,15 Kubikm. Sauerstoff (in Mischung mit 41,95 Kubikm. Stickstoff), welche 22,3 Kubikm. Kohlenoxyd geben, so dass aus 53,1 Kubikm. Luft 64,2 Kubikm. Gas folgender Zusammensetzung:

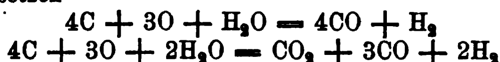
| | |
|---|---|
| Kohlenoxyd . . . . . | 34,7 Proc. |
| Stickstoff . . . . . . . | 65,3 „ |

entstehen; je unvollkommener die Generatorgasbildung ist, um so mehr nähert sich die Umsetzung der Gleichung 1. — Bei der vollkommenen Generatorgasbildung (2) werden 29000 W.-E. frei, welche dem entweichenden Gase eine Temperatur von etwa 1500° ertheilen (von Wärmeverlusten des Generators abgesehen). Wo daher das Gas nicht mit

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 506 u. 677.

2) Vgl. J. 1887. 157; F. Fischer: Taschenbuch f. Feuerungstechniker; 2. Aufl. S. 8.

dieser hohen Temperatur verwendet werden kann, ist es vortheilhaft, diese Wärme so viel als möglich zur Gasbildung nach Gleichung 3, 4 oder 5 zu verwenden. Diese Reactionen erfordern aber eine Temperatur von annähernd 1000°, welche daher im Generator zu erhalten ist. Hierzu sind aber rund 19 000 W.-E. erforderlich, so dass nur 10 000 in dieser Richtung verwerthbar bleiben. Bei Einführung von Wasserdampf[1]) kann man demnach für je dreimal C + O einmal Gleichung 4 oder 5 einsetzen



$$4C + 3O + H_2O = 4CO + H_2$$
$$4C + 3O + 2H_2O = CO_2 + 3CO + 2H_2$$

somit für 48 Kilogrm. Kohlenstoff:

| | Menge in Kubikm. 4 | 5 | Proc. Zusammensetzung 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ . . . | — | 22,3 | — | 8,6 |
| CO . . . | 89,2 | 66,9 | 37,6 | 25,8 |
| H . . . . | 22,3 | 44,6 | 9,4 | 17,2 |
| N . . . . | 125,8 | 125,8 | 53,0 | 48,4 |
| | 237,3 | 259,6 | 100,0 | 100,0 |

48 Kilogrm. Kohlenstoff geben demnach 237 bez. 259 Kubikm. Gas von 329 400 bez. 320 000 W.-E.[2]), entspr. 85 Proc. Ausnutzung gegen 70 Proc. beim einfachen Generatorgas. Letztere Zusammensetzung (5) entspricht dem früher vom Verf. aus einer Anlage der Körting'schen Fabrik untersuchten Mischgas (J. 1891. 84). Werden Luft und Dampf vorgewärmt, so wird entsprechend mehr Wasser zersetzt werden können, desgleichen wenn die Reaction theilweise nach Gleichung 1 verläuft, was sich durch höheren Gehalt an Kohlensäure und Wasserstoff zeigt, wie bei den Analysen von Trillich (S. 119). Die Zusammensetzung des Gases wird sich im Allgemeinen um so mehr der unter 4 angegebenen nähern, je gleichmässiger die Temperatur auf etwa 1000° gehalten wird. Ganz wird sie der unvermeidlichen Wärmeverluste des Apparates wegen ohne Vorwärmung von Luft und Dampf nicht erreicht werden können, während Gleichung 5 auch bei etwas niederer Temperatur verläuft, wenn die Apparate genügend gross sind. — Nach Gleichung 2 und 4 sind demnach auf je 160 Kubikm. Luft 18 Kilogrm. Wasserdampf, nach 2 und 5 sind 36 Kilogrm. Wasserdampf erforderlich; wird mehr zugeführt, so wird Wärme weggeführt, die Temperatur im Generator herabgesetzt und in Folge dessen schlechtes Gas erzeugt. — Der erwähnte, erst vor wenig Wochen von H. in L. gelieferte Apparat für Mischgas hat, wie Fig. 16 ($^1/_{20}$) zeigt, eine von den sonst gebräuchlichen[3])

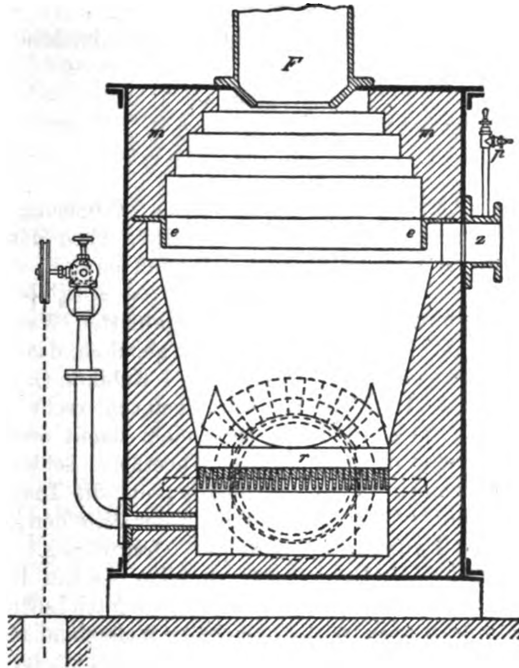
1) Bei Dampfstrahlgebläsen ist Dampf bereits vorhanden, sonst wird er durch Abhitze erzeugt.

2) Wasserdampf von 20° als Verbrennungsprodukt. S. 66 des Taschenbuches ist in der Tabelle letzte Spalte leider ein Satzfehler stehen geblieben: der Brennwerth von 1 Kubikm. Kohlenoxyd ist selbstverständlich auch auf Wasserdampf bez. 3050, nicht 5050.

3) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 2. Aufl., S. 15.

abweichende Form. Der Kohlenraum erweitert sich über dem Rost *r* bis zum Gasabzug *z*, Eisenring *e* hält den ringförmigen Gassammelraum von den durch Fülltrichter *F* eingeführten Kohlen frei und trägt das Mauerwerk *m*. Diese Vorrichtung verhindert die Erhitzung der Decke, vermindert also den Wärmeverlust und soll wohl eine Zersetzung der Destillationsprodukte bezwecken. Dem Hahn *p* entnommene Gasproben enthielten bei Untersuchung mit dem kleinen Gasapparat [1]) 15 Proc. Kohlensäure. Beim Einschmelzen von Proben schied das Gas in den Glaskugeln sehr viel Wasser ab; es wurde also offenbar übermässig Wasserdampf zugeführt. Die Untersuchung dieser Proben (vgl. S. 117) ergab:

Fig. 16.




| Zeit | $CO_2$ | CO | $CH_4$ | H | N |
|---|---|---|---|---|---|
| 11 Uhr 30 | *15,0 | — | — | — | — |
| 11 „ 40 | 15,1 | 8,8 | 1,0 | 20,3 | 54,8 |
| 11 „ 45 | *14,9 | — | — | — | — |
| 11 „ 55 | 14,8 | 8,8 | 0,6 | 20,1 | 55,7 |
| 12 „ — | *15,2 | — | — | — | — |
| 2 „ 10 | *15,1 | — | — | — | — |
| 2 „ 15 | 14,9 | 8,6 | 1,9 | 22,5 | 52,1 |
| 2 „ 25 | *15,2 | — | — | — | — |

In der Mittagspause wurde abgeschlackt und neu beschickt. Der verwendete englische Anthracit (angebl. Gwaun Cal Gurwen) enthielt trocken:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 92,31 Proc. |
| Wasserstoff . . . . . | 3,07 |
| Sauerstoff (+ N + S) . | 1,52 |
| Asche . . . . . . . . | 3,10 |

---

1) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 2. Aufl., S. 39. Die damit ausgeführten Analysen sind mit einem * bezeichnet.

Die sogen. Immediatanalyse ergab:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . . . | 2,60 |
| Flüchtige Stoffe . . . . . | 7,13 |
| Asche . . . . . . . . . . | 3,01 |
| Aschefr. Koks . . . . . . | 87,26 |

Abgerundet ist die mittlere Zusammensetzung des Gases:

| | |
|---|---|
| Kohlensäure . . . . . | 15 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . . . | 9 |
| Methan . . . . . . . . | 1 |
| Wasserstoff . . . . . . . | 21 |
| Stickstoff . . . . . . . . | 54 |

Abgesehen von dem bei der Entgäsung gebildeten Methan und Wasserstoff hat somit die Vergasung nach den Gleichungen 1, 2 und 5 etwa zu gleichen Theilen stattgefunden:



$$3C + 3O + 2H_2O = 2CO_2 + CO + 2H_2.$$

Durch den übermässig zugeführten Wasserdampf ist die Temperatur im Gaserzeuger so niedrig gehalten, dass sie für die Reaction nach Gleichung 4 nicht ausreichte. 1 Kubikm. Gas hatte einen Brennwerth von nur 1092 W.-E., war demnach recht mangelhaft; thatsächlich konnte die 25pferd. Maschine nicht damit ordentlich betrieben werden, umsomehr die mitgeführten Theernebel Schieber u. dgl. verschmierten. Die Temperatur war zu niedrig, um die Theerdämpfe zu zersetzen, so dass die Abführung des Gases in der Mitte den Zweck verfehlte; übrigens ist die Haltbarkeit des Ringes *e* fragwürdig. Für vorliegenden Zweck erscheint der Gaserzeuger zu klein. — Ein Dampfstrahlgebläse erfordert zum Einführen einer bestimmten Luftmenge um so mehr Dampf, je grösser der zu überwindende Widerstand ist. Dieser hängt aber ab von der Beschaffenheit der Rohrleitungen, der Kohlenschicht, den Reinigern u. s. w. Das Verhältniss zwischen Luft und Dampf wechselt auch, wenn beim Heben der Gasometerglocke der Dampf gedrosselt wird und hängt noch besonders vom Dampfdruck und von der Construktion des Gebläses ab, alles Umstände, welche die gleichmässige Lieferung eines guten Gases in Frage stellen. Der jetzt erforderliche Dampfkessel zum Betriebe des Gebläses vertheuert Anlage und Betrieb, so dass ein Absaugen des Gases u. U. vortheilhafter sein würde; beim Maschinenbetrieb z. B. könnte die Saugvorrichtung unmittelbar von der Maschine betrieben werden, so dass nur für Inbetriebsetzung eine Hülfsvorrichtung (Handgebläse, kleiner Gasometer o. dgl.) erforderlich wäre. Die Wasserzufuhr würde durch den Gasverbrauch geregelt, die Verdampfung geschähe im Wärmeausgleicher, in den die erforderliche Luft frei eintreten kann.

Die Verwendung von Kohlensäure würde sich ebenso stellen, als von flüssigem Wasser, wie Gleichungen 3 bis 5 zeigen; man kann daher auf 4 $(C + O)$ nur 1 $CO_2$ verwenden:



$$5C + 2O_2 + CO_2 = 6CO.$$

Das erzeugte Gas hat demnach folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenoxyd . . . | 133,8 Kubikm. | 44,3 Proc. |
| Stickstoff . . . . | 167,8 „ | 55,7 „ |
| | 301,6 Kubikm. | |

60 Kilogrm. Kohlenstoff geben somit 301,6 Kubikm. Gas von 408000 W.-E., entspr. 84 Proc. Ausnutzung; die Beschaffung von Kohlensäure für Gaserzeugung kann daher nicht lohnend sein. — Siemens verwendet kohlensäurehaltige Verbrennungsgase (J. 1890. 190), führt daher mit 22,3 Kubikm. Kohlensäure etwa 90 Kubikm. Stickstoff ein. Das Gas würde daher folgende Zusammensetzung haben:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenoxyd . . . | 133,8 Kubikm. | 34,2 Proc. |
| Stickstoff . . . . | 257,8 „ | 65,8 „ |
| | 391,6 Kubikm. | |

Thatsächlich wird man ohne starke Vorwärmung der Gase diese Zusammensetzung nie erreichen können, da die Erhitzung der 90 Kubikm. Stickstoff auf die Temperatur des Gaserzeugers (1000°) 27000 W.-E. erfordert, so dass weit über die Hälfte der verfügbaren Wärme hierzu verbraucht würde. 54 Kilogrm. Kohlenstoff würden daher günstigstenfalls liefern können:

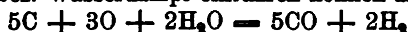
| | | |
|---|---|---|
| Kohlenoxyd . . . | 111,5 Kubikm. | 34,4 Proc. |
| Stickstoff . . . . | 212,8 „ | 65,6 „ |
| | 324,3 Kubikm. | |

von 340000 W.-E. Brennwerth, entspr. nur 78 Proc. Ausnutzung. Bez. Ausnutzung der Kohle im Gaserzeuger stellt sich daher die Vergasung durch Einführung von Wasserdampf entschieden günstiger als die Verwendung von kohlensäurehaltigen Verbrennungsgasen. Für die Ausnutzung des Brennwerthes dieses letzteren Gases (3 a) in Vergleich zu den nach Gleichung 2, 4 und 5 erzeugten sind folgende Verhältnisse beachtenswerth:

| | 2 | 3 a | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 1 Kilogrm. Kohlenstoff gibt Kubikm. Gas . . | 5,35 | 6,01 | 4,94 | 5,41 |
| Proc. Zusammensetzung des Gases $CO_2$ . . . | — | — | — | 8,6 |
| Proc. Zusammensetzung des Gases CO . . . | 34,7 | 34,4 | 37,6 | 25,8 |
| Proc. Zusammensetzung des Gases H . . . | — | — | 9,4 | 17,2 |
| Proc. Zusammensetzung des Gases N . . . | 65,3 | 65,6 | 53,0 | 48,4 |
| 1 Kbm. Gas erfordert zum Verbrennen Kbm. Luft | 0,83 | 0,82 | 1,12 | 1,02 |
| 1 Kbm. Gas gibt Kbm. Verbrennungsprod. $CO_2$ . . . . | 0,35 | 0,34 | 0,38 | 0,34 |
| 1 Kbm. Gas gibt Kbm. Verbrennungsprod. $H_2O$ . . . . | — | — | 0,09 | 0,17 |
| 1 Kbm. Gas gibt Kbm. Verbrennungsprod. N . . . . . | 1,31 | 1,31 | 1,41 | 1,29 |
| Zusammen | 1,66 | 1,65 | 1,88 | 1,80 |
| Brennwerth von 1 Kbm. Gas (Wasserdampf von 20° bez.) . . . . . . . . . . | 1058 | 1049 | 1389 | 1231 |
| Davon verwendb., wenn die Verbrennungsprod. [1]) mit 1000° entw. . . . . . . . . | 477 | 471 | 731 | 601 |
| Desgl. bez. auf 1 Kilogrm. Kohlenstoff . . . | 2552 | 2831 | 3611 | 3251 |

1) Wegen der ansteigenden spec. Wärme der Kohlensäure ist die durchschnittliche spec. Wärme zu 0,35 angenommen, über 1000° zu 0,4; vergl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 2. Aufl., S. 53.

Die Einführung von Verbrennungsgasen (3a) in Gaserzeuger ist demnach viel ungünstiger als die von Wasserdampf. Da ferner nur wasserstoffhaltige Gase leicht brennen, so kann für die Erzeugung von Mischgas, besonders für Maschinenbetrieb, nur die Miteinführung von Wasserdampf in Frage kommen; die Zusammenstellungen zeigen, dass möglichst die Zersetzung nach Gleichung 4 anzustreben ist. — Ein Theil der Eigenwärme des gebildeten Gases wird zur Vorwärmung des Anthracits o. dgl. (spec. Wärme = 0,4) und zur Entgasung bez. Verdampfung der Feuchtigkeit verwendet, ein grösserer Theil geht durch den Apparat verloren, besonders wenn derselbe mit Wasser bedeckt ist. Würde die Decke gewölbt, z. B. nach Fig. 16, so würde letzterer Verlust wesentlich geringer. Würde man dann das Gas durch eine Wärmeausgleichvorrichtung führen, das Dampfluftgemisch aber entgegengesetzt, so könnte man letzteres auf 500° bis 550° vorgewärmt unten in den Vergaser eintreten lassen. Man würde dann etwa doppelt so viel Wärme verfügbar haben bez. Wasserdampf einführen können als vorhin:



$$5C + 3O + 2H_2O = 5CO + 2H_2$$



$$5C + 3O + 4H_2O = 2CO_2 + 3CO + 4H_2$$

60 Kilogrm. Kohlenstoff geben dann mit 159 Kubikm. Luft und 36 bez. 72 Kilogrm. Wasserdampf

| | 4 | 5 |
|---|---|---|
| $CO_2$ . . . . | — | 44,6 Kubikm. |
| CO . . . . . | 111,5 Kubikm. | 66,9 |
| H . . . . . | 44,6 | 89,2 |
| N . . . . . | 125,8 | 125,8 |
| | 281,9 Kubikm. | 326,5 Kubikm. |

von 455 200 bez. 434 400 W.-E. (Wasserdampf von 20° bez.), somit 94 bez. 90 Proc. Ausnutzung, ferner:

| | | 4 | 5 |
|---|---|---|---|
| 1 Kilogrm. Kohlenstoff gibt Kubikm. Gas . | | 4,70 | 5,44 |
| Proc. Zusammensetzung der Gase | $CO_2$ . | — | 13,7 |
| | CO . | 39,5 | 20,5 |
| | H . . | 15,8 | 27,3 |
| | N . . | 44,7 | 38,5 |
| Brennwerth von 1 Kubikm. W.-E. . . . | | 1612 | 1330 |

Die Vorwärmung des Luftdampfgemisches hat somit einen sehr günstigen Einfluss auch auf die Zusammensetzung des Gases, so dass die dafür erforderlichen Anlagekosten sich bald bezahlt machen würden. Das Gas wäre auch ein gutes Heizgas für chemische Fabriken. — Für Gasfeuerungen, welche hohe Hitzegrade erfordern, ist eine Vorwärmung auf etwa 1000° wohl erreichbar. Es würde dann die gesammte Wärme der Reaction 2 in chemische Arbeit umgesetzt werden können, so dass für einmal C + O auch einmal Gleichung 4 (5 kommt für diese Temperatur nicht in Frage) und für 4 C + O fast dreimal Gleichung 3 angesetzt werden kann. Hierzu reine Kohlensäure zu beschaffen ist von vornherein aussichtslos, so dass nur Verbrennungsgase (20 Proc. $CO_2$) in Frage kommen könnten:

| | | 3 a | 4 |
|---|---|---|---|
| Menge | $CO_2$ . | — | — |
| | CO . | 223,0 | 44,6 |
| | H . . | — | 22,3 |
| | N . . | 435,4 | 42,0 |
| | | 658,4 | 108,9 |
| 1 Kilogrm. Kohlenstoff = Kubikm. Gas | | 7,82 | 4,54 |
| Proc. Zusammensetz. des Gases | $CO_2$ . | — | — |
| | CO . | 33,9 | 40,9 |
| | H . . | — | 20,5 |
| | N . . | 66,1 | 38,6 |
| Brennwerth von 1 Kubikm. W.-E. . . | | 1034 | 1776 |

Wenn nun Gas und Verbrennungsluft mit derselben Temperatur in den Ofen treten, mit welcher die Verbrennungsgase denselben verlassen, so wird offenbar die gesammte Wärme der vergasten Kohle im Ofen ausgenutzt, so weit sie nicht durch das Mauerwerk verloren geht. Praktisch ist dieses aber nicht möglich, vielmehr müssen die Gase den Ofen stets viel heisser verlassen, als sie bei Durchführung der besprochenen Vergasungsverfahren eintreten können. Wenn Gas und Luft mit 1000° eintreten, die Verbrennungsgase mit 1400° austreten, so ergibt sich:

| | | 3 a | 4 |
|---|---|---|---|
| 1 Kubikm. Gas gibt Kubikm. Verbrennungsgase | $CO_2$ . | 0,34 | 0,41 |
| | $H_2O$ . | — | 0,20 |
| | N . . | 1.30 | 1,54 |
| | | 1,64 | 2,15 |
| Brennwerth von 1 Kubikm. Gas W.-E. . | | 1034 | 1776 |
| Davon verwerthbar W.-E. . . . . . | | 772 | 1432 |

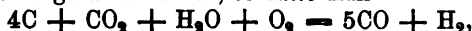
Um die gleiche Wärmemenge in den Ofen zu bringen, hat man also doppelt so viel von dem mit Kohlensäuregasen erzeugten Gas (3 a) nöthig, als von dem mit Wasserdampf erzeugten. Dementsprechend werden auch für ersteres etwa doppelt so grosse Apparate erforderlich sein, entsprechend auch der unvermeidliche Wärmeverlust an die Umgebung, so dass das durch Einführen von Verbrennungsgasen erzeugte Gas noch ungünstiger ist, als obige Zusammenstellung zeigt. — Bei der neuen Siemens'schen Feuerung wird ein Theil der Verbrennungsgase durch ein Dampfstrahlgebläse wieder unter den Rost geführt. Dass die a. a. O. darüber gemachten Angaben falsch sind, wurde bereits (J. 1890. 191) nachgewiesen und die vorstehenden Berechnungen zeigen, dass die Einführung von bis zu 1000° heissen Verbrennungsgasen recht unvortheilhaft ist. Es bleibt also nur noch die Frage, ob es vortheilhaft sein kann, noch heissere Gase einzuführen. — Die Reaction $C + CO_2 = 2CO$ erfordert 39 000 W.-E.; die 22,3 Kubikm. Kohlensäure sind mit rund 90 Kubikm. Stickstoff gemischt, zusammen also 112 Kubikm. Verbrennungsgase. Nimmt man die spec. Wärme derselben über 1000° selbst zu 0,4 an, so würden die Gase 900° heisser dem Generator zugeführt werden müssen, als zur Reaction erforderlich ist, also mit etwa 1900°, was doch praktisch unausführbar ist. Siemens

bläst gleichzeitig Wasserdampf ein, dessen Erhitzung und Zersetzung ebenfalls erhebliche Wärmemengen erfordert. Ohne Luftzufuhr ist dieses Verfahren somit ganz unmöglich. Die Reaction



$$2C + CO_2 + H_2O = 3CO + H_2$$

erfordert 68 000 W.-E. Würden nun die Verbrennungsgase mit 1400° zum Generator geführt, so liefern diese 17 900 W.-E., während die Erhitzung des Wasserdampfes auf 1000° 8800 W.-E. erfordert. Es würden also noch 59 000 W.-E. durch die Reaction $C + O = CO = 29\,000$ zu decken sein. Nehmen wir nun den günstigsten Fall, die Luft könnte mit etwa 1200° zugeführt werden, so hätte man



$$4C + CO_2 + H_2O + O_2 = 5CO + H_2,$$

somit für 48 Kilogrm. Kohlenstoff 112 Kubikm. Verbrennungsgase, 18 Kilogrm. Wasserdampf und 106 Kubikm. atmosphärische Luft das gebildete Gas:

| | | |
|---|---|---|
| CO . . . . . . . | 111,5 Kubikm. | 36,3 Proc. |
| H . . . . . . . | 22,4 | 7,3 |
| N . . . . . . . | 173,1 | 56,4 |
| | 307,0 | |

Brennwerth von 1 Kubikm. Gas = 1295 W.-E.

Selbst das unter so günstigen Umständen erhaltene Gas stellt sich sonach erheblich ungünstiger als das nur mit Wasserdampf erzielte S. 111; thatsächlich wird das Ergebniss der unvermeidlichen Wärmeverluste wegen noch schlechter sein. — Die Einführung von Verbrennungsgasen in die Gaserzeuger ist daher in jeder Beziehung eine Verschlechterung, das Kreisen der grossen Stickstoffmengen immer mit grossen Wärmeverlusten verbunden. Wenn (wie in Reclamen behauptet wird) durch dieses Verfahren wirklich 50 Proc. Brennstoffersparung gegen früher erzielt werden sollte, so würde dieses nur beweisen, dass die früheren Anlagen noch um so viel schlechter waren.

Für Generatorgasfeuerungen genügt die von den Verbrennungsgasen fortgeführte Wärme vollständig, sowohl die Vergasungsluft wie auch die Verbrennungsluft auf etwa 1000° vorzuwärmen. Liegt dann der Gaserzeuger unmittelbar unter bez. bei der Verwendungsstelle, wie z. B. in den Leuchtgasanstalten, so ist theoretisch die Verwendung von Luft allein am vortheilhaftesten. Die Hitze im Gaserzeuger würde dann aber sehr hoch, so dass das Mauerwerk stark angegriffen würde. Man verwendet daher meist kalte oder nur wenig vorgewärmte Vergasungsluft. Besser würde es in diesem Falle sein, Wasserdampf einzuführen, wodurch die Hitze im Gaserzeuger ermässigt wird und im Verbrennungsraum auch gleichmässiger zur Wirkung kommt, nur ist dann um so mehr darauf zu sehen, dass von den abziehenden Verbrennungsgasen möglichst viel Wärme zur Vorwärmung von Dampf und Luft verwerthet wird. Dieses geschieht am besten in Wärmeausgleichvorrichtungen (Regeneratoren) mit Gegenströmung [1]), viel weniger

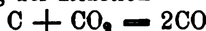
1) Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl. S. 96, 102 u. 753.

gut in den Siemens'schen Wärmespeichern [1]. Bei grössern Anlagen wäre wohl zu erwägen, ob es nicht lohnt, die überschüssige Hitze zur Dampferzeugung o. dergl. zu verwenden. Lässt man das Gas mit der Temperatur des Generators in den Ofen treten, so braucht nur die Luft vorgewärmt zu werden. Für 1 Kubikm. Generatorgas (bestes) sind nach S. 111 nur 0,83 Kubikm. Luft erforderlich, während 1,66 Kubikm. Verbrennungsgase entweichen. Diese entführen (bei 1200°) 700 W.-E., während zur Vorwärmung der Luft auf 1000° nur 250 W.-E. erforderlich sind.

Die Regenerirung der Hochofengase, welche von J. v. Ehrenwerth (J. 1884. 1300) empfohlen wurde, stellt sich insofern etwas günstiger wie die Verwendung von Verbrennungsgasen, als jene bereits viel Kohlenoxyd enthalten. Ehrenwerth übersieht aber bei seinen Berechnungen, dass in dem von ihm beschriebenen Gaserzeuger annähernd 1000° erforderlich sind. Angenommen, das Gichtgas habe die dort angegebene Zusammensetzung (abgerundet):

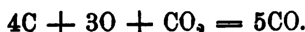
| | |
|---|---|
| $CO_2$ | 16 |
| CO | 23 |
| H | 3 |
| N | 58 |

so würden zur Ausführung der Reaction



$$C + CO_2 = 2CO$$

auf 12 Kilogrm. Kohlenstoff 140 Kubikm. Gichtgase erforderlich sein, oder bei der von Ehrenwerth vorgeschlagenen $^2/_3$-Reduction rund 200 Kubikm. Um diese auf etwa 1000° zu erhitzen, sind rund 43000 bez. 60000 W.-E. erforderlich; letzterer Vorschlag ist demnach ungünstiger als die vollständige Regenerirung. Es sei daher nur diese angenommen, als Wärmeverlust nur 5000 W.-E. (Ehrenwerth selbst nimmt 30 Proc. an), so würde auf obige Gleichung dreimal Gleichung 2 erforderlich sein:



$$4C + 3O + CO_2 = 5CO.$$

48 Kilogrm. Kohlenstoff geben dann:

| | CO | N | H |
|---|---|---|---|
| 3C + 3O = | 66,9 | 125,9 | — |
| Gichtgase | 76,8 | 81,2 | 4,2 |
| | 143,7 | 207,1 | 4,2 |

somit 355 Kubikm. Gas folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| CO | 40,5 |
| H | 1,2 |
| N | 58,3 |

Brennwerth von 1 Kubikm. Gas = 1266 W.-E. gegen 778 W.-E. für 1 Kubikm. Gichtgas. Die 355 Kubikm. Gas haben einen Brennwerth von rund 450000 W.-E., die 48 Kilogrm. Kohlenstoff von

1) Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl. S. 94 u. 750.

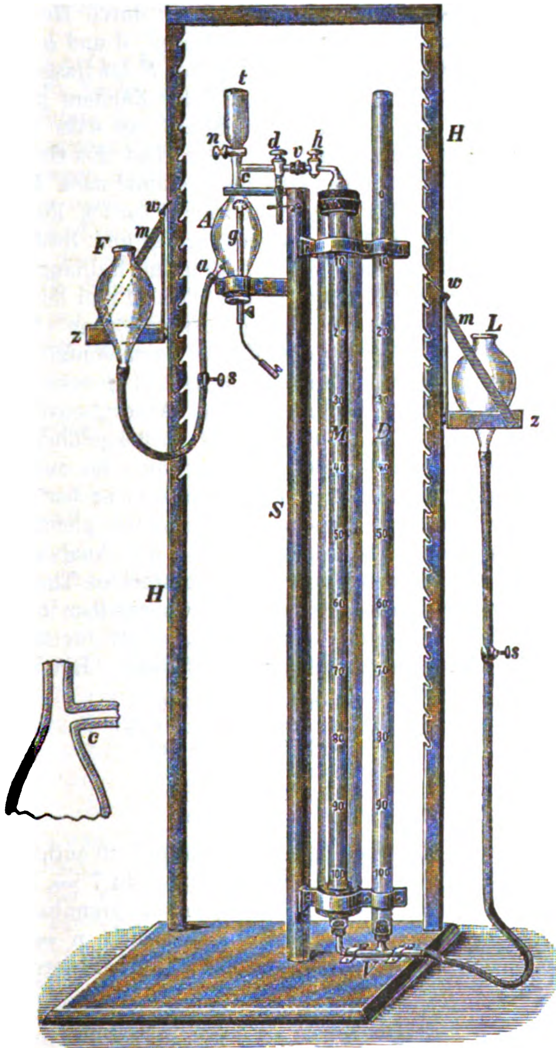
388 000 W.-E.; die 140 Kubikm. Gichtgase hatten 109 000 W.-E., von denen also nur 62 000 ausgenutzt wurden. Praktisch wird sich die Sache noch wesentlich ungünstiger stellen, so dass dieses Verfahren nur da in Frage kommen kann, wo die Hochofengase sonst ungenutzt verloren gehen, während gutes Generatorgas gewünscht ist. Aber selbst in diesen seltenen Fällen dürfte es vortheilhafter sein, die Gichtgase zu verbrennen, damit das verwendete Luftdampfgemisch auf 500° oder mehr zu erhitzen, um ein Gas zu erzielen, wie es unter 4 S. 111 besprochen wurde und zur Erzielung hoher Temperaturen oder als Kraftgas viel vortheilhafter ist. Wenn überhaupt die Regenerirung der Gichtgase schon irgendwo durchgeführt ist, so werden die Erfolge nicht gross sein, sonst würden bereits entsprechende Veröffentlichungen vorliegen. Für bez. Mittheilungen wäre Verf. dankbar.

Die Angabe von Trillich (vgl. S. 119), eine Untersuchung von Mischgas dauere mindestens 2 Stunden, veranlasst Verf. zu folgenden Bemerkungen: Bei dem früher beschriebenen Apparat wird der Schlauchansatz *a* jetzt seitlich an das Absorptionsgefäss *A* (Fig. 17) angeschmolzen, damit der Zünder *g* mitten durch die untere Verschraubung hindurchgeführt werden kann. Es ist besonders auf guten Schliff der drei Glashähne zu sehen, sowie darauf, dass der obere Theil von *A* die Form von der Nebenfigur habe, damit sich an der Abzweigung *c* des zum Messrohr *M* führenden Hahnrohres kein Tropfen halten kann, der dann leicht die Hähne und *M* verunreinigen würde. Dass die Führung des Zünders *g* sowie die Verbindung *v* dicht schliessen müssen, ist selbstverständlich. Verwendet man für den Zünder *g* zum Glühendmachen der Platinspirale 2 gute Kohle-Zink-Salmiakelemente (oder 3 Trockenelemente), so glüht die Spirale hinlänglich lange, ohne Gefahr des Abschmelzens, so dass die Einschaltung eines Widerstandes nicht erforderlich ist. Bei Ausführung der Analyse zieht man Zünder *g* nach unten (so dass die Drahtschlinge in den unteren Theil von *A* kommt), füllt die Rohre *A*, *M*, *D* durch Heben der beiden Flaschen *F* und *L* mit Quecksilber, schliesst die drei Glashähne, so dass das Schlauchende des Dreiweghahnes *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt, steckt das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden zugeschmolzenen Glaskugel hinein, bricht mit einer Flachzange die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in ein kleines Becherglas mit Wasser (oder Quecksilber), bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn *d* so, dass die Verbindung mit *A* hergestellt ist und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche *F* nach *A* herüber [1]). Nun dreht man Hahn *d* und *h* um 90° und treibt durch Heben der Quecksilberflasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* 45 bis 50 Kubikcentim. des Gases in das Messrohr *M*. Ist im Behälter *A* ein Gasrest und etwa

1) Die Arbeit wird Ungeübten erleichtert, wenn sie die beiden Schraubenquetschhähne *s* so einstellen, dass das Quecksilber zum Aufsteigen bez. Fallen in den Röhren *MD* 1 bis 2 Minuten gebraucht.

übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man nach Schliessung des Hahnes *h* diese durch Hahn *d* und angehängten Schlauch in eine Sammelflasche. Nun wird die Gasprobe gemessen, durch Trichter *t* etwa 0,5 Kubikcentim. Kalilauge in Behälter *A* gelassen, *n* geschlossen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der Kohlensäure (etwa 2 Minuten) wieder nach *M*; man lässt dabei aber die Kalilauge nur bis zu einer Marke unmittelbar vor *d* steigen, welche bei der Calibrirung des Rohres berücksichtigt werden kann. Ist so Kohlensäure bestimmt (und bei unsicheren Proben auf Sauerstoff mit Pyrogallol geprüft), so muss Behälter *A* bis Hahn *d* sorgfältig gereinigt werden, da sonst nach der Verbrennung ein Theil der gebildeten Kohlensäure sofort gelöst wird. Dieses geschieht durch Eingiessen von etwa 10 bis 20 Kubikcentim. Wasser in den Trichter *t*, Senken der Flasche *F*, dann Heben derselben, so dass die Flüssigkeit durch Hahn *d* in eine (durch ein kurzes Glasrohr und längeren Schlauch damit verbundene) Flasche abfliesst. Dieses wird 4- bis 5mal wiederholt. — Zur Verbrennung des Wasser-

Fig. 17.



stoffs, Kohlenwasserstoffs und Kohlenoxyds lässt man durch Hahn *n* etwa 60 Kubikcentim. Luft in den Behälter *A* treten (den man passend mit einer Marke versehen hat), schliesst *n*, senkt *L*, hebt *F*, öffnet *d* und *h*, so dass die Luft nach *M* übertritt, bis die Gesammtmenge des Gasgemisches rund 100 Kubikcentim. beträgt. *h* wird geschlossen, dann wird abgelesen, der etwaige Luftrest durch Heben von *F* aus *A* entfernt. Hahn *n* wird dann geschlossen, *d* und *h* so gestellt, dass beim Heben der Flasche *L* und Senken von *F* das Gasgemisch in den Behälter *A* tritt. Sobald die Platinspirale des Zünders *g* aus dem Quecksilber herausragt, schliesst man den Strom, so dass die Spirale eben rothglühend wird, und treibt rasch den Rest des Gases ein. Der Vorsicht wegen drückt man das Gas noch einmal nach *M*, bis das Quecksilber eben die Spirale berührt, sofort nach *A* zurück, löst die Stromverbindung, zieht *g* zurück, drückt das Gas nach *M* und liest ab. Nun bringt man durch Trichter *t* etwa 0,5 Kubikcentim. Kalilauge in *A*, führt das Gas ein, nach etwa 2 Minuten zurück nach *M* und liest ab. Dann lässt man etwa 0,3 Kubikcentim. Pyrogallussäurelösung (1:3) zu der Kalilauge nach *A*, darauf das Gas aus *M*; zur Beschleunigung der Absorption lässt man etwa 2 Minuten lang von *M* nach *A* Quecksilber übertreten, dessen herunterfallende Tropfen Gas und Absorptionsflüssigkeit fortwährend mischen. Das Gas wird nach *M* zurückgeführt und gemessen. Die Analyse ist damit beendet. — Wenn man das mit weitem Wassermantel umgebene Rohr *M* während der Arbeit nicht berührt oder anhaucht und die Temperatur des Laboratoriums ziemlich gleich bleibt, so ändert sich die Temperatur des Gases während der Analyse nicht nennenswerth, wie ein oben in den Wassermantel gestecktes Thermometer zeigt. Stellt man ferner vor jeder Ablesung das Quecksilber in den Rohren *M* und *D* gleich hoch (Ablesung mit Loupe), so ist für technische Zwecke jede Correction bei der Berechnung überflüssig. Ein Versuch ergab z. B.:

| | |
|---|---|
| Angewandte Gasmenge . . . | 50,2 |
| Nach Absorption von $CO_2$ . . | 42,6 |
| Nach Zulassen von Luft . . . | 99,2 |
| Nach der Verbrennung . . . | 80,8 |
| Nach Absorption von $CO_2$ . . | 75,9 |
| Desgl. von Sauerstoff . . . . | 72,2 |

Die zugelassenen 56,6 Kubikcentim. Luft enthalten 44,7 Kubikcentim. Stickstoff, die Gasprobe daher 72,2 — 44,7 = 27,5 Kubikcentim., somit 42,6 — 27,5 = 15,1 Kubikcentim. brennbare Gase (V). Da die durch Verbrennung bewirkte Contraction n = 18,4, die gebildete Kohlensäure k = 4,9, so ergibt sich in bekannter Weise (Taschenbuch S. 49):

| | | |
|---|---|---|
| Kohlensäure . . . | 7,6 Kubikcentim. | 15,1 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . | 4,4 | 8,8 |
| Methan . . . . | 0,5 | 1,0 |
| Wasserstoff . . . | 10,2 | 20,3 |
| Stickstoff . . . . | 27,5 | 54,8 |
| | 50,2 | 100,0 |

Bei einiger Uebung kann man so eine für alle technischen Zwecke genügend genaue Analyse in etwa $^1/_2$ Stunde ausführen. Für die gewöhnliche Betriebsaufsicht kann man die Vorrichtung noch dahin vereinfachen, dass *D* fehlt und *LM* mit Wasser gefüllt wird. — Für wissenschaftlich genaue Analysen ist Verbrennung mit Sauerstoff (statt Luft), Ablesen mit Fernrohr, Berechnung auf 0° und 1000 Millim. u. s. w. beizubehalten.

Mischgas. H. Trillich[1]) beschreibt die Mischgasanlage der Firma Franz Kathreiner's Nachf. in München-Ost, welche Ende 1889 mit 2 Generatoren errichtet, 1891 und 1892 auf 4 Generatoren und die nöthigen Reinigungsapparate erweitert wurde und welche stündlich 1200 Kubikm. Gas erzeugen kann. Das Gas wird verwendet zum Betrieb von Gasmotoren, je einer zu 50 und 30 Pf., einer zu 4 Pf., zum Heizen von Kaffee- und Kaffeesurrogatröstern, Trockenöfen, Kochkesseln, endlich zum Heizen von Fabriksälen und im chemischen Laboratorium. Von der erzeugten Kraft dienen 40 Pf. dem elektrischen Lichtbetrieb, der Rest zur Bewegung der Maschinen und Aufzüge. — Bei Verwendung deutscher Anthracitkohlen hatten zwei Gasproben (I und II) folgende Zusammensetzung:

| | I | II |
|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . | 18,2 | 21,9 |
| Methan . . . . . | 1,0 | 0,7 |
| Kohlenoxyd . . . . | 18,2 | 15,9 |
| Kohlensäure . . . . | 9,0 | 11,4 |
| Stickstoff . . . . . | 53,5 | 50,7 |

Bei der zweiten Analyse ist die Kohlenschichte zu niedrig gewesen, die Reduction der Kohlensäure daher eine zu unvollständige. Trillich konnte bald beobachten, dass schon die Bestimmung der Kohlensäure[2]) allein hinreicht, die richtige Arbeit im Generator festzustellen; so lange das Gas 7 bis 7,5 Proc. Kohlensäure enthält, ist es gut; steigt der Gehalt an, so wird zu viel Luft eingeblasen, also zu schwacher Dampfdruck, oder es mangelt an Kohle. — Aus Anthracit hergestelltes Mischgas riecht stark, so dass Zuführung von Mercaptan o. dgl. überflüssig ist. Trillich stellte wiederholt Versuche an auf die Empfindlichkeit des Geruchs, des Palladiumchlorürpapieres und des Bleipapieres, letzteres als Reagens auf Schwefelwasserstoff, indem er in ein Zimmer mit der Gasuhr gemessene Gasmengen ausströmen liess und die Luft mit Wedeln rasch durchmischte. Bei einer Ausströmung von 0,2 ‰ Gas = 0,04 ‰ Kohlenoxyd, war sofortiger deutlicher Gasgeruch bemerkbar, bei einer Ausströmung von 0,5 ‰ Gas = 0,1 Proc. Kohlenoxyd war der „Gasgeruch" intensiv, erst nach 25 Minuten aber traten schwache Reactionen an den Papieren ein. Bei einer Ausströmung von 2 ‰ Gas = 0,4 ‰ Kohlenoxyd war der „Gasgeruch" betäubend, das Bleipapier in 10 Minuten stark gebräunt, das Palladiumpapier schwach grau. Bei

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1893, Sonderabdr.
2) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 2. Aufl. S. 39.

künstlicher Beleuchtung steht die Sache noch viel schlimmer, so dass der Geruch viel schärfer und rascher Gasausströmungen nachweist als jedes chemische Reagens, insbesondere Palladiumchlorürpapier. Immerhin wird man dort, wo Gas erzeugt oder verwendet wird, für kräftige Lüftung sorgen müssen, so insbesondere das Gashaus mit Dachreitern mit Klappen versehen, damit ausströmendes Gas oben abziehen kann. Unausführbar ist die Bestimmung des preussischen Ministerialerlasses (S. 125), wonach solche Anlagen in seitlich offenen Schuppen aufgestellt werden sollen, in denen sich die Arbeiter nicht länger als zur Bedienung der Vorrichtungen erforderlich ist, aufhalten sollten. Das heisst die Anstalten unmöglich machen, denn im Winter frieren die Apparate ein, die Heizer sind allen Unbilden der Witterung ausgesetzt und die Gefahren und Betriebsunsicherheiten sind auf das Höchste getrieben. Umfragen haben ergeben, dass bisher noch nie eine tödtliche Vergiftung, ja selbst nur eine ernstere Erkrankung durch Mischgas vorkam. — Am wichtigsten ist die Verwendung für Maschinenbetrieb. Bei fraglicher Anlage kostete bei der 25pferd. Maschine die Pferdekraft stündlich im Durchschnitt von 14 Betriebsmonaten 2,5 Pfennig, bei einem 12pferd. Zwillingsmotor 2,8 Pfennig, während eine 15pferd. 2 Monate hindurch betriebene Lokomobile für Stunde und Pferdekraft 7 Pfennig kostete. Diese Zahlen beruhen aber nicht auf genauen Messungen unter Bremsung der Maschinen, sondern sind lediglich die Durchschnittszahlen aus längeren Betriebsperioden. — Eine zweite Verwendungsart des Gases ist die zum Heizen von Trocken- und Röstvorrichtungen [1]. In der Fabrik sind durch Gas geheizt: 5 Kaffeebrenner, 1 Trockenofen, 21 Malz- und Getreideröster. Durch gleichzeitigen Betrieb mit 25 weiteren Getreideröstern, welche nur mit Koks geheizt sind, konnte bewiesen werden, dass die Gasfeuerung nicht mehr als Koksfeuer kostet, durch erhöhte Reinlichkeit in den Lokalen, verminderte Arbeitsleistung für Brennmaterialbeischaffung, jederzeitige Verwendbarkeit und Regelbarkeit aber sich erheblich angenehmer und selbst billiger als Koksfeuer stellt.

Bei Feststellung der Anlagekosten ist zu bemerken, dass das Gasgebäude in Folge ermöglichter leichter Construktion, also Fachwerkbau mit Holzdach und in Folge Wegfalls gemauerter Kamine sich erheblich billiger stellt als ein Dampfkesselhaus. Die Kosten der eigentlichen Gasanlage betragen beispielsweise für einen 25- bis 30pferdigen Motor und Reserveanlage, die dann für Heizung und Röstöfen mitbenutzt werden kann:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Dampfkessel . . . . . . . . . . . . . | 1866 | Mark |
| 2 Generatoren . . . . . . . . . . . . . | 3261 | „ |
| 1 Scrubber . . . . . . . . . . . . . . | 780 | „ |
| 1 Wascher . . . . . . . . . . . . . . | 550 | „ |
| Rohrverbindungen und Schieber, Wasserleitung | 1000 | „ |
| Gasglocke und Entleerung . . . . . . . . | 2347 | „ |
| Montage . . . . . . . . . . . . . . . | 500 | „ |
| | 10304 | Mark |

1) Man ist im Stande, mit der Dowsongasflamme eine Hitze von 540° bis 600°, je nach der Luftbeimengung zu erreichen, wie Verf. vermittels des Fischer'schen Calorimeters (Fischer: Taschenbuch S. 34) ermittelte.

Die Abnutzung darf zu 10 Proc. veranschlagt werden, doch muss dann eine Reparaturenpauschale von 200 Mark für erneute Generatorausmauerungen, Nachschaffungen und Reparaturen an Ventilen, Schiebern ausgesetzt werden, so dass also die jährlichen Kosten 1745 Mark betragen. Zur Bedienung einer Anlage mit 2 Generatoren reicht 1 Mann aus, wenn durch einen Hülfsarbeiter Morgens die nöthigen Kohlen beigeschafft werden, allerdings muss dieser Heizer dann einen Dienst von 13$^1/_2$ Stunden machen bei 12stündiger Betriebszeit, da er Morgens 1 Stunde vorher, Abends $^1/_2$ Stunde nachher noch zu thun hat. Für Reparaturen, Kesselreinigen, Scrubberreinigen sind an Sonntagen oder sonstigen betriebsfreien Tagen auf je 4 Wochen 1 Tag und 2 Mann zu rechnen.

Wassergas. Nach H. Dicke[1]) stellen sich die Selbstkosten des Wassergases bei grösseren Anlagen, gereinigtes Gas, einschliesslich der auf den Kubikmeter Wassergas entfallenden etwa 4 Kubikm. Generatorgase: bei Schulz Knaudt in Essen; 2 Apparate zu 500 Kubikm. stündlich, von denen ein Apparat im Betriebe ist, 2,3 Pf. Jährliche Produktion etwa 2 000 000 Kubikm. Wassergas (J. 1887. 175); bei J. Pintsch in Fürstenwalde; 2 Apparate zu 230 Kubikm. stündlich, von denen bis jetzt 1 Apparat im Betriebe ist, 4 Pf. Jährliche Produktion 800 000 Kubikm. Wassergas; bei Kahlbaum, Nervenheilanstalt in Görlitz; 1 Apparat zu 90, 1 zu 230 Kubikm. stündlich, von denen abwechselnd 1 Apparat im Betriebe ist, 5,62 Pf. Jährliche Produktion 204 300 Kubikm. — Der Geruchlosigkeit des Wassergases ist in wirksamster Weise durch Mercaptan (Aetylsulfhydrat) begegnet. Es sind verschiedene andere Stoffe probirt worden, wie Asa foetida, Triaetylphosphil, Pyridinbasen u. dgl., jedoch hat sich das Mercaptan als das praktischste bewährt. Reines Mercaptan wird nicht angewendet seines zu penetranten Geruches und der damit verbundenen Unannehmlichkeiten wegen, sondern nur eine 10proc. Lösung. Um 35 000 Kubikm. Wassergas sehr stark riechend zu machen, wurde 0,5 Liter 10proc. Mercaptanlösung verbraucht. 0,5 Liter dieser Lösung kostet 3 Mark und die Kosten, um 1 Kubikm. Wassergas damit riechend zu machen, betragen 0,008 Pf. oder 1000 Kubikm. 8 Pf. — Das Wassergas diente bis vor einigen Jahren hauptsächlich industriellen Zwecken, jedoch haben die letzten Jahre gezeigt, dass dasselbe immer mehr öffentlichen Zwecken zugänglich gemacht worden ist, wie dies die Beleuchtung des Bahnhofs Königszelt, die Beleuchtung von Werken, die Beleuchtung und Heizung der centralen Sandfiltration in Hamburg, die Distrikts-Wassergasheizung in Görlitz u. A. gezeigt haben. — Bei J. Pintsch in Fürstenwalde dient das Wassergas zum Schweissen von Gassammelkesseln, Bojen für Seebeleuchtung, Cellulosekochern u. dgl., von Blechen von 10 bis 40 Millim. Dicke. Dauer einer Schweisse von 10 Millim. dickem Blech etwa 1$^1/_2$ Minute; — zum Hart- und Weichlöthen von Gasrecipienten von 4 und 6 Millim. Blechstärke. In 1 Stunde können etwa 21 Meter Hartlöthnähte fertig gestellt werden; zum Schmelzen von Phosphorbronze und anderen Metallen bis zu 1000 Kilogrm. Einsatz in 1 Tiegel mit Ab-

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 545.

stich à la cubillot. Schmelzdauer für 1000 Kilogrm. Phosphorbronze bei ununterbrochenem Betriebe etwa 3 Stunden. Der Tiegel bleibt im Ofen stehen und wird abgestochen wie beim Kupolofen; zum Schmelzen von Phosphorbronze u. dergl. bis zu 120 Kilogrm. Einsatz in 1 Tiegel zum Ausheben. Schmelzdauer für 120 Kilogrm. Phosphorbronze 1 Stunde. Der Tiegel wird beim Giessen herausgehoben; zum Ausglühen metallener Gegenstände bis 1000 Kilogrm.; zu Gasmotorenbetrieb von 3 bis 12 Pferdest. Verbrauch bei Wassergasmotoren das Doppelte wie bei Leuchtgas. Also 1,5 bis 2 Kubikm. für Pferdest. und Stunde; zum Glasblasen und zu verschiedenen anderen Arbeiten in der Glühlampenfabrik Gebr. Pintsch; zum Glühen und Brennen verschiedener Stoffe in Oefen mit überhitztem Wind. Die Temperatur in diesen Oefen kann so hoch gesteigert werden, dass Platin anstandslos zum Regulus heruntergeschmolzen wird; für theilweise Beleuchtung mit Magnesiakammlicht. — Die Kosten der directen Wärme gegenüber Koksbetrieb sind nahezu dieselben, jedoch sind die Hauptvortheile auf andrer Seite zu suchen und zwar in schnellerem Durchbringen des Materials und dadurch Ersparniss an Arbeitslöhnen, Vereinfachung der Feuer, reinerem Hitzen und besserem Fabrikat. Vergleiche haben ergeben, dass mit Wassergas beispielsweise Phosphorbronze doppelt so schnell geschmolzen wird, wie bei Koksbetrieb; dann haben Zerreissproben ergeben, dass mit Wassergas hergestellte Schweissen bedeutend reiner sind wie bei Koksbetrieb. Wassergas hat sich für Motorenbetrieb ganz vorzüglich bewährt, wie dies die bei der Firma Pintsch in Betrieb befindlichen Motoren zeigen, und an anderen Stellen Motoren bis einschliesslich 50 Pferdest. Grösse mit Wassergas betrieben werden. Die Schieber oder Ventile sowie Cylinder der Maschine bleiben reiner wie bei Leuchtgas, indem im Wassergase kein Theer enthalten ist. Bei den grösseren, mit Wassergas betriebenen Motoren reicht in Folge der grösseren Verbrennungstemperatur die Cylinderkühlung nicht mehr aus und wird bei denselben kurz vor der Aspiration durch eine von der Deutzer Gasmotorenfabrik pat. Einrichtung ein wenig Wasser in den Cylinder eingelassen, weil sonst schon bei der Aspiration die Explosion erfolgen kann. Die Motoren laufen anstandslos. — Es dürfte das zufriedenstellende Arbeiten mit Wassergas für industrielle Zwecke wohl am Besten daraus hervorgehen, dass die Firma Pintsch vor Kurzem ihre bestehende Wassergas-Anlage auf das Doppelte vergrössert hat mit Hinzuziehung eines zweiten Gasbehälters von 1000 Kubikm. Inhalt, sodass die Wassergasanlage dort jetzt stündlich 500 Kubikm. Wassergas zu liefern im Stande ist mit 1200 Kubikm. Gasbehälterraum. — In Nordamerika sind bis zum J. 1890 305 Städte mit zusammen 365 Wassergaswerken versehen, an welchen die Stadt New-York allein einen Antheil von 28 000 000 Kubikm. Jahresproduktion nimmt und ist heute die Hälfte des ganzen in Nordamerika producirten Gases für Beleuchtungszwecke Wassergas. — Das Magnesiakammlicht hat jetzt einen der Leuchtgasflamme ähnlichen gelblichen Schein und wird für die Anfertigung der Nadeln jetzt dolomitische Magnesia verwendet, ausserdem werden

die Nadeln mittels einer Chromverbindung präparirt. Der Preis eines Kammes ist 15 Pf.

Kostenrechnung des Magnesiakammlichts.

Ist P = Preis des für 1 Brennstunde verbrauchten Wassergases in Pfennigen,
p = Preis des Magnesiakammes,
L = Anfängliche Kerzenstärke des Kammes,
c = Abnahme der Lichtstärke in Kerzen für 1 Stunde,
n = Anzahl der Brennstunden,
so ist die Leuchtkraft eines Kammes nach n Stunden = L — n . c.

Die mittlere Leuchtkraft $= \frac{L + L - n.c}{2} = \frac{2L - n.c}{2}$.

Die Anzahl der Kerzenstunden, also die entwickelte Lichtmenge in n Stunden $= \frac{2L - n.c}{2} . n$.

Diese Lichtmenge kostet P . n + p Pf.,

jede Kerzenstunde $\frac{P.n + p}{(2L - n.c).\frac{n}{2}}$

Differenzirt man noch n und setzt gleich 0, so ist

$$n = \frac{p}{P} + \sqrt{\frac{2p.L}{P.c} + \frac{p^2}{P^2}}.$$

Die Selbstkosten des Kubikmeter Wassergases einer mittelgrossen Anlage für Beleuchtungszwecke zu 4 Pf., der Verbrauch für 1 Flamme zu 180 Liter und der Verkaufspreis des Kammes zu 15 Pf. angenommen, so ist

$$P = \frac{4.180}{1000} = 0{,}72 \text{ Pf.}$$

$$p = 15 \text{ Pf.}$$

Ist ferner L = 45 Kerzen,
c = 0,27 Kerzen (photometrisch gemessen),
so ist dann $n = 20{,}8 + \sqrt{6959 + 434} = 106$ Stunden.

Leuchtkraft nach 106 Stunden = 45 — 106 . 0,27 = 16,38 Kerzen.

Mittlere Leuchtkraft des Kammes $= \frac{90 - 28{,}62}{2} = 30{,}69$ Kerzen.

Entwickelte Lichtmenge in 106 Stunden = 30,69 . 106 = 3253 Kerzenstunden.

Kosten dieser Lichtmenge = 0,72 . 106 + 15 = 91,32 Pf.

Kosten für 1 Kerzenstunde $= \frac{91{,}32}{3253} = 0{,}028$ Pf.

Vor einigen Jahren begann die Welsbach Incandescent Gas Light Co. in Philadelphia mit der Einführung des Auerlichts auch für Fuel-Gas, also nicht carburirtes Wassergas. Jedoch waren die Versuche nicht zufriedenstellend, indem die Strümpfe nach einiger Zeit schadhaft wurden, Löcher erhielten u. s. w. Durch das neue Fluidum von Auer ist es angeblich gelungen, mit dem Wassergas-Auerbrenner ein ausgezeichnetes Licht zu schaffen. Der Wassergas-Auerbrenner ist ein kleiner Argand von 15 Millim. Durchmesser mit 20 kleinen Austrittsöffnungen von etwa 0,5 Millim. Durchmesser und besteht die Lampe aus dem Argand, der Gallerie und der Kuppel. Bemerkenswerth ist, dass der Cylinder hier fehlt. Dieses Licht hat bei 230 Liter stündlichem Ver-

brauch die ersten 500 Stunden 65 bis 70 Kerzen und nach 800 Stunden noch 50 Kerzen. Beiden Wassergaslampen dürfte ein genügender Raum geschaffen sein, und zwar dem Magnesiakamm für Werksbeleuchtung, Corridore, Laternen u. dgl. und der Auer-Lampe für Bureaus und als Centrallicht. — Ueber die Benutzung des Wassergases zu Heiz- und Küchenzwecken wurden nach Kahlbaum vom 1. Mai 1892 bis 30. April 1893 für 114 Zimmerheizöfen, welche in 7 grossen Gebäuden aufgestellt sind, und 2 grosse Koch- und Bratherde, welche für die ganze Anstalt ausreichen, verbraucht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 180414 | Kubikm. | Wassergas | für Heizzwecke, |
| 16009 | „ | „ | „ Kochzwecke, |
| 6722 | „ | „ | „ Gasmotoren, |
| 860 | „ | „ | „ Beleuchtung, |
| 300 | „ | „ | „ Abblasen der Reiniger, |
| zusammen 204305 | Kubikm. | Wassergas. | |

Sämmtliche Oefen sind geliefert von den Warsteiner Gruben- und Hütten-Werken in Warstein i/W. Es stellt sich das Heizverhältniss von Wassergas zu Leuchtgas hier wie 1:0,588, also nicht ganz das Doppelte. Für Küchenzwecke vertheilen sich die 16009 Kubikm. Wassergas auf zwei grosse Brat- und Kochherde, welche zusammen 43,86 Kubikm. Wassergas oder 21,02 Kubikm. Leuchtgas verbrauchen und stellt sich hierbei das Verhältniss wie 1:0,479, also etwas mehr wie das Doppelte wie bei Leuchtgas. — Die Selbstkosten des gereinigten Wassergases gibt Kahlbaum mit 5,62 Pf. für 1 Kubikm. an, und den Preis des Leuchtgases dort für Heizzwecke mit 14 Pf. für 1 Kubikm. Stellen wir nun bei vorstehenden Preisen von Wassergas und Leuchtgas die Kosten der Heizung fest, so ergeben sich dieselben bei Wassergas:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Heizung | 180414 Kubikm. | à 5,62 Pf. | = | 10139,26 Mark, |
| Küche | 16009 „ | à 5,62 „ | = | 899,70 „ |
| | | | zusammen | 11038,96 Mark. |

Bei Leuchtgas:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Heizung n. d. Verh. | 0,588:1 | = 106083 Kubikm. | à 14 Pf. | = | 14851,62 Mark, |
| Küche „ „ „ | 0,479:1 | = 7668 „ | à 14 „ | = | 1073,52 „ |
| | | | | zusammen | 15925,14 Mark. |

Es stellen sich also dort die Kosten der Beheizung mit Wassergas gegenüber Leuchtgas um 4886,18 Mark oder 30,7 Proc. billiger. — Der Ingenieur der Nervenheilanstalt in Görlitz, Gerstenberg, theilt mit, dass von Kahlbaum noch weitere 30 Zimmerheizöfen für Wassergas in Warstein bestellt sind, und spricht Kahlbaum die Hoffnung aus, dass dieselben dazu beitragen möchten, die weitere Verwendung des Wassergases zu Heizzwecken zu empfehlen. — Allen diesen Vortheilen nun, welche das Wassergas bietet, steht allein der höhere Kohlenoxydgehalt desselben entgegen. Es steht gewiss noch im Gedächtniss der jetzigen Generation, welche Schreckgespenster von Vergiftungen und Explosionen bei der Einführung des Leuchtgases auftauchten, und welches ist das Resultat all dieser Befürchtungen geworden? dass heute

jede Stadt, welche Anspruch einer civilisirten macht, Leuchtgas brennt. Die Giftigkeit des Wassergases ist in Amerika gegenstandslos geworden, welches ja aus dem immer mehr steigenden Consum an Wassergas am deutlichsten hervorgeht. Der einzige nordamerikanische Staat, welcher ein Verbot gegen die Einführung des Wassergases besass, war Massachusetts; es ist nun auch dieses Verbot seit etwa 2 Jahren gefallen, so dass jetzt allen Staaten dort die Einführung des Wassergases offen steht. — Bei gut verlegten Rohrleitungen, bei Innehaltung der beim Wassergasgebrauch angeordneten Vorsichtsmaassregeln und durch die Art der Beleuchtung sind weitere Unglücksfälle ausgeschlossen. Um eben Unglücksfälle zu verhüten, ist es vor allen Dingen nöthig, beim Verlegen von Gasrohrleitungen denselben mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Es ist dies Letztere nicht nur bei Wassergas, sondern überhaupt bei allen anderen Gasleitungen ein dringendes Bedürfniss sowohl im Interesse der Gasersparniss, als auch um die schädliche Wirkung des ausströmenden Gases zu verhindern. Es sollten die Beamten, welche mit der Controlle der Gasuhren betraut werden, auch mit der Controlle der Dichtigkeit der Hausleitungen betraut werden und zu dem Zwecke die erforderlichen einfachen Vorrichtungen in jedem Hause vorgeschrieben werden. Es würde dies nicht nur zur Entdeckung von einer Menge Undichtigkeiten führen und zugleich eine vorzügliche Controlle über die Qualität der von den Installateuren gelieferten Arbeit sein, sondern auch in wirksamster Weise den beim Gebrauch von Leucht- und Heizgasen entstehenden Gefahren vorbeugen.

Gesichtspunkte, die zur Abwendung gesundheitsschädlicher Wirkungen des Wasser- und Halbwassergases zu beobachten sind. (Erlass der königl. preussischen Ministerien für Handel und Gewerbe und der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten.)

Wassergas und Halbwassergas (Misch-, Dowson-, Wilson-, Motor-, Generator-Wassergas) wirken bei Geruchlosigkeit wegen ihres hohen Kohlenoxydgehaltes von 35 bis 42 und bez. 21 bis 27 Vol.-Proc. gesundheitsschädlich. Die Schädlichkeitsgrenze wird auf etwa 0,3 Th. Kohlenoxydgas in 1000 Th. Luft angegeben. Im Gemisch mit gewissen Mengen Luft sind die Gase auch explosiv.

Als Sicherheitsmaassregeln zur thunlichsten Verhütung von Gefahren sind nachstehende zu empfehlen.

1. Die Vorrichtungen zur Darstellung und Reinigung der Gase sind in reichlich gelüfteten Räumen, am sichersten in seitlich offenen Schuppen aufzustellen, in denen sich die Arbeiter nicht länger, als zur Bedienung der Vorrichtungen erforderlich ist, aufhalten dürfen. Keinesfalls dürfen darin die Arbeiter ihre Mahlzeiten einnehmen. Ein Zusammenhang jener Räume mit Wohnräumen ist nicht zulässig.

2. Die Füllöffnungen der Gasgeneratoren sind mit doppeltem Verschluss zu versehen.

3. Auf die Herstellung gasdichter Leitungsröhren und auf deren Erhaltung in diesem Zustande ist die grösste Sorgfalt zu verwenden. Dieselben sind auf 1 bis $1^1/_2$ Atm. Ueberdruck zu prüfen. Soweit möglich, ist zu verhüten,
dass die Hauptleitungen innerhalb, unter oder nahe bei geschlossenen, zum Aufenthalt von Menschen dienenden Räumen zu liegen kommen.

4. Unterirdische Röhren sind so tief zu legen, dass der Frost eine Einwirkung darauf nicht ausüben kann.

5. Zur zeitweiligen Prüfung der Röhrenleitung auf ihre Dichtigkeit können dienen:

a) für Hausleitungen der neben dem Gasmesser anzubringende Muchall'sche Gascontroleur;
b) für andere zugängige Leitungen das Bestreichen derselben mit Seifenlösung und die Beobachtung, ob sich in dieser Lösung Gasblasen bilden;
c) für nicht zugängige, unterirdische längere Leitungen:
   α) die Controle mittels des Manometers bei den am Anfange und am Ende geschlossenen Leitungen, und zwar nach der Richtung, ob der Gasdruck längere Zeit sich gleich bleibt;
   β) die Anbringung von senkrechten Röhrchen in gewissen Entfernungen im Erdboden. Diese Röhren müssen bis auf die Verbindungsstellen der Hauptröhren hinabreichen, mit ihrem oberen Ende in einem ausgehöhlten Holzklotze befestigt und mit einem Stöpsel verschlossen sein. Die im Niveau des Strassenpflasters, der Fabriksohle u. dergl. liegende obere Kante des Holzklotzes ist mit einem eisernen Deckel zu versehen, nach dessen und des Stöpsels Entfernung beobachtet werden kann, ob Gas austritt, welches durch Schwärzung von Palladiumpapier oder, wenn dem Gase Riechstoffe zugesetzt waren, durch den Geruch sich zu erkennen gibt.

6. Es ist zu verhüten, dass die Verbrennungsprodukte der Gase, die noch Kohlenoxyd enthalten können, sich der zum Athmen bestimmten Luft in Wohn- und Fabrikräumen beimischen. Darum sind letztere stets ausgiebig zu lüften.

7. Mit den Gasen gespeiste Kraftmaschinen dürfen nur in gut gelüfteten Räumen, die zum dauernden Aufenthalt von Menschen nicht bestimmt sind, aufgestellt werden.

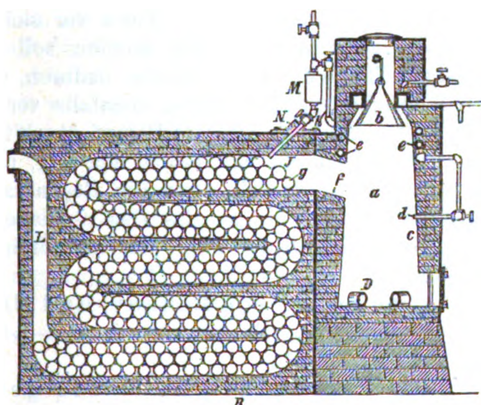
8. Kleinere Gasbehälter für Einzelbetrieb sind ausserhalb des Gaserzeugungsraumes an einem reichlich gelüfteten Orte, am besten im Freien aufzustellen. Grössere Gasbehälter können im Freien oder in besonderen Gebäuden, die nicht zugleich anderen Zwecken dienen, untergebracht werden. Stehen sie im Freien, so ist ihre Entfernung von benachbarten Gebäuden derartig zu bemessen, dass sie möglichst geschützt sind, und dass sie von herabstürzenden brennenden Stoffen nicht getroffen werden können. Auch muss rings um den Behälter noch ein zur Aufstellung und Handhabung von fahrbaren Löschgeräthschaften genügender Raum bleiben; Gasbehältergebäude sind in ihrem oberen Theile mit Lüftungsvorrichtungen, die von aussen gehandhabt werden können, zu versehen und dürfen nur mit zuverlässigen Sicherheitslampen betreten werden.

Wasserstoff und Wassergas. Nach Fr. Krupp (D. R. P. Nr. 67827) hat sich herausgestellt, dass die Einwirkung des Wasserdampfes auf den glühenden Kohlenstoff bedeutend energischer vor sich geht und sich bei niederen Temperaturen vollzieht, wenn die Kohle oder das zur Anwendung kommende kohlenstoffhaltige Material vorher mit löslichen Hydraten oder Carbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden oder mit solchen Verbindungen der letzteren getränkt wird, welche bei ihrer Zersetzung Carbonate liefern. Unterwirft man eine derartig behandelte Kohle, Koks oder ähnliche kohlenstoffhaltige Substanz im glühenden Zustande der Einwirkung von gewöhnlichem oder überhitztem Wasserdampf, so tritt schon bei verhältnissmässig sehr niedrigen Temperaturen eine reichliche Gasentwickelung ein, und das Gas besteht fast nur aus Kohlensäure und Wasserstoff. Kohlenoxyd ist, wenn die richtige Zersetzungstemperatur innegehalten wird, nur in äusserst geringer Menge darin enthalten und kann bei Anwendung von Retorten aus feuerfestem Material ganz ausgeschlossen werden, da seine Bildung hauptsächlich auf

die Einwirkung des Retorteneisens auf die Kohlensäure zurückzuführen ist. Das so gewonnene Wassergas lässt sich direct als Brenn- und Heizgas verwerthen. Aus diesem Gasgemisch lässt sich ferner durch Ueberleitung desselben über eine zur Absorption der Kohlensäure geeignete Substanz technisch reiner Wasserstoff, sowie durch Wiederentwickelung der absorbirten Kohlensäure technisch reine Kohlensäure gewinnen.

Erzeugung von Wassergas mit einem Generator. Nach W. H. Harris (D. R. P. Nr. 69 755) wird die Generatorkammer *a* (Fig. 18) durch eine Glocke *b*, welche an einer um eine Trommel geschlungenen Kette aufgehängt ist und durch Drehung der Trommel mittels Handrades zum Zweck des Eintragens der Kohlen von oben herabgelassen werden kann, gasdicht verschlossen. Die Verbrennungsluft wird durch die Düsen *D* eingeblasen. Um das Zusammenbacken des Brennstoffs und die Schlackenbildung zu vermeiden, wird die Luft mit einer gerade ausreichenden, durch Dampfrohre, deren jedes mit einer der Düsen durch ein Rohrstück verbunden ist, zugeleiteten Dampfmenge vermischt. Die Kohlenzufuhr wird so geregelt, dass die Kohlenschicht nicht bis an das Dampfrohr *d* reicht. Der Luftzutritt wird so geleitet, dass der untere Theil der Beschickung weissglühend und auch der obere Theil auf Glühhitze erhalten wird. In dem das obere Ende der Generatorkammer umgebende Schlangenrohr *c* wird Dampf überhitzt, welcher durch das Dampfrohr *d* so in den Generator geleitet wird, dass derselbe das Mauerwerk, nicht aber die oberste Kohlenschichte trifft und demnach keine Verlangsamung der Verbrennung herbeiführt. Die erzeugten Gase ziehen in die schlangenförmige Kammer *J* des sogen. Regenerators *B*, welche, um die grösstmögliche Heizfläche zu erzielen, mit kugelförmigen Körpern aus feuerfestem, die Hitze zurückhaltendem Material gefüllt ist. Hier werden dieselben innig gemengt und in permanente Kohlenwasserstoffgase umgewandelt. Aus der Kammer *J* gelangen die fertigen Gase durch den Zug *L* in den Condensator. Um bei Beginn des Betriebes die Regeneratorkammer mit den darin befindlichen Kugeln auf eine hohe Temperatur zu bringen und den anfänglich darin abgelagerten Niederschlag von Kohlenstoff zu verbrennen, wird mittels Rohre, die in die

Fig. 18.

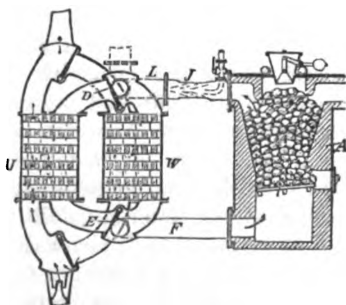


verschiedenen Abtheilungen der Kammern, mit Uebergehen je einer derselben, einmünden, Luft eingeführt. Die Verbrennungsgase werden durch in den dazwischen liegenden Abtheilungen angeordnete Abblaserohre abgeführt und zwar so lange, bis die Kugeln stark erhitzt sind. Zur Gewinnung eines leuchtkräftigen Gases wird aus einem Speisebehälter *M* durch das Rohr *N* Rohpetroleum oder ein anderer Kohlenwasserstoff, welcher mittels durch Rohr *h* aus dem Schlangenrohr *e* eingeleiteten Dampfes vorgewärmt wird, in die Regeneratorkammer eingeführt. Durch das Verfahren soll alle durch die Weissglut des Brennstoffes erzeugte Hitze nicht nur bei der Erzeugung der Gase benutzt, sondern auch auf diese Gase übertragen und durch diese der Regeneratorkammer und den Kugeln mitgetheilt werden, so dass die Erzeugung von Gas aus Kohle und überhitztem Dampf und die Regenerirung desselben in ununterbrochener Weise vor sich gehen und alle flüssigen Theile in Gas umgewandelt werden sollen. Die gewöhnlich nicht flüssigen Theile der Kohle werden dadurch, dass sie in der Beschickung auf Weissglut erhitzt werden, ebenfalls verflüchtigt. Da der oberhalb der Beschickung eingeleitete Dampf überhitzt ist, tritt er mit grosser Geschwindigkeit ein und erhöht den Zug, ohne die Hitze im Generator zu vermindern; deshalb kann die Regeneratorkammer ununterbrochen dazu verwendet werden, das Gas permanent zu machen, ohne dass es nothwendig wird, zwei Regeneratorenkammern abwechselnd zu benützen.

Erzeugung von Leucht- und Heizgas aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf von Acme Liquid Fuel Company (D. R. P. Nr. 66440).

Zur Erzeugung von Wassergas wird nach R. Mannesmann (D. R. P. Nr. 66326) aus dem oberen Theil eines schachtförmigen, mit dem zu vergasenden Brennstoff gefüllten Ofens ein Theil des entwickelten Gases abgesaugt, mit Wasserdampf gemischt, durch einen Wärmespeicher geleitet und dann in das zu vergasende Brennmaterial wieder zurückgeführt. Dies Absaugen, Erhitzen und Wiedereinführen des Gases wird so oft wiederholt, bis die Bildung des Wassergases beendet ist. Ist der Apparat dann in vollem Betriebe, so kann beständig ein Theil des gebildeten Gases abgeleitet werden, während der andere zur Vergasung in der angedeuteten Weise benutzt wird. Der Apparat besteht aus dem Gaserzeuger *A* (Fig. 19), zwei Wärmespeichern *W*, *U*, welche durch Leitungen *L*, *F* und Absperrvorrichtungen *D*, *E* abwechselnd mit den oberen und unteren Enden des Gaserzeugers ver-

Fig. 19.



bunden werden und einem zum Absaugen des Gases und zur Einführung von Wasserdampf dienenden Strahlapparat *J* in der Leitung *L*.

Der Entgasungsofen von C. Pieper (D. R. P. Nr. 68876) ist durch geneigte Böden in über einander liegende Etagen abgetheilt. Das zu destillirende Material gelangt der Reihe nach auf die unter einander liegenden Böden, die ebenso wie die Wände des Ofens durch Feuerzüge beheizt werden. An der höchsten Stelle jeder Etage sind Abzugsrohre angebracht, durch welche die gasförmigen Destillationsprodukte jeder Etage gesondert abgeführt werden können.

Zur Erzeugung von Gas werden nach H. Williams (D. R. P. Nr. 67322) die Generatorretorten in ein Gehäuse eingebaut. Zwischen diesem und den Retorten bleibt ein Zwischenraum, der mit Eisenstücken gefüllt wird und als Fixirkammer für das Gas dient (vgl. J. 1892. 78).

Um Gase von Kohlensäure zu befreien werden dieselben nach Solvay & Cp. (D. R. P. Nr. 67566) bei der Temperatur der Umgebung über Natriumferrit geleitet, welches die Kohlensäure bindet. Das hierdurch in ein Gemisch von kohlensaurem Natron und Eisenoxyd umgewandelte Natriumferrit kann durch Erhitzung auf etwa 700° wieder regenerirt werden.

Verbrennung von Kohle in Luft. R. Ernst[1]) leitete über Koks, welcher in einem Porzellanrohr erhitzt wurde, Luft; die Temperatur wurde mit dem thermoelektrischen Pyrometer von Le Chatelier bestimmt, welches durch Vergleichung der Erstarrungspunkte verschiedener Salze geaicht war. Die Analysen der Gasproben ergaben:

| Länge der Kohleschicht | In 1 Minute aufgefangene Stickstoffmenge | Temperatur | Gasanalysen in Volumproc. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Centim. | Kubikcentim. | | $CO_2$ | O | CO |
| 17 | 19,9 | 375° | 0,5 | 20 | 0 |
| 10 | 6,1 | 394 | 1,1 | 20,1 | 0 |
| 17 | 32,2 | 395 | 1,6 | 17,4 | 0,5 |
| 10 | 7,1 | 401 | 6,2 | 12,3 | 0,8 |
| 10 | 6,1 | 495 | 19 | 0 | 1,6 |
| 11 | 2,5 | 675 | 19,8 | 0 | 1,1 |
| 10 | 22,3 | 677 | 19 | 0 | 1,1 |
| 33 | 61 | 680 | 18,9 | 0,2 | 1,7 |
| 33 | 17,9 | 700 | 19,3 | 0,3 | 2,5 |
| 33 | 119,3 | 700 | 17,3 | 1,4 | 3,3 |
| 17 | 10,7 | 700 | 18 | 0 | 2,5 |
| 44 | 35,8 | 750 | 19,4 | 0 | 2,7 |
| 10 | 8,9 | 800 | 17,9 | 0 | 5,9 |
| 11 | 10,8 | 875 | 11 | 0 | 14,7 |
| 11 | 24,5 | 900 | 10,1 | 0 | 15,8 |
| 11 | 1,2 | 950 | 0,6 | 0 | 31,5 |
| 11 | 2,2 | 1000 | 0 | 0 | 34,2 |

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 525.

Als statt Luft Kohlensäure eingeleitet wurde, bestand das austretende Gas bei 850° aus 60,9 Proc. $CO_2$ und 38,9 Proc. CO, bei 1060° aus 2,1 Proc. $CO_2$ und 97,9 Proc. CO. Ernst schliesst daraus für die Generatorgasbereitung, dass eine Temperatur von ungefähr 1000° ausreichen würde, um die unerwünschte Beimischung von Kohlendioxyd möglichst zu vermeiden. Es entsteht bei der für die Bildung von Kohlenoxyd nöthigen Temperatur 995° nicht erst Kohlendioxyd, das dann reducirt würde, sonst müsste auch beim Ueberleiten von Luft immer etwas Kohlendioxyd mit entstehen, da die beiden Versuche mit reinem Kohlendioxyd zeigen, dass die Reduction von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd keine vollständige ist. (Vgl. J. 1883. 1306; 1888. 123.)

Zur Vergasung feuchter Brennstoffe werden dieselben nach C. Westphal (D. R. P. Nr. 67015) in einen lothrechten Schacht aufgegeben und an hohlen Rosten oder Röhren, die in entsprechender Weise geheizt werden, entlang nach unten geführt. Der Brennstoff wird hierdurch erwärmt und vorgetrocknet, wobei die sich aus ihm entwickelnden Wasserdämpfe durch entsprechende Oeffnungen in den Rosten oder Röhren abgesaugt und entfernt werden. Die auf diese Weise vorgetrockneten Brennstoffe gelangen dann bei ihrem weiteren Herabsinken in den Ofenschacht zwischen ein durch Druckluft gespeistes Rohrsystem und ein als Abzugskanal für die erzeugten Gase dienendes Rohrsystem. Zwischen beiden Systemen erfolgt die vollkommene Vergasung der Brennstoffe in der Weise, dass zuerst die zugeführte Druckluft die Kohle vergast. Indem die erzeugten Gase dann die darunter befindliche glühende Schicht Kohle durchstreichen, werden sie wieder reducirt, so dass ein für Generatorzwecke geeignetes Gas entsteht, welches durch das Abzugskanalsystem abgeführt wird.

Generatorgas. F. Würtenberger[1]) bringt folgende Gasanalysen[2]):

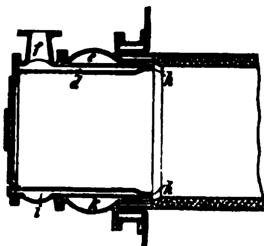
| Datum der Analyse | $CO_2$ | CO | O | H |
|---|---|---|---|---|
| 5. Juli 1890 . . . | 3,0 | 28,8 | 0,4 | 15,9 |
| 17. „ „ . . . | 3,0 | 27,0 | 0,5 | 9,3 |
| 7. April 1891 . . . | 2,0 | 27,1 | 0,6 | fehlt |
| 14. „ „ . . . | 1,9 | 27,0 | 0,5 | „ |
| 25. „ „ . . . | 2,8 | 27,0 | 0,8 | „ |
| 6. October „ . . . | 2,6 | 27,7 | 0,3 | „ |
| 25. Februar 1892 . . . | 2,9 | 26,6 | 0,1 | 7,9 |

Die Gaserzeuger arbeiten nur mit Kaminzug, befinden sich nahe am Ofen und entbehren jeder Wasserbenutzung. (Dass bei fast gleichem Gehalt an $CO_2$ und CO einmal 16 Proc. und dann gar kein Wasserstoff zugegen sein soll, ist kaum glaublich.)

1) Stahl und Eisen 1893 S. 519.
2) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 2. Aufl. S. 10 und 73.

Feuerungsanlage für Gas von Sattler & Schwerdtfeger (D. R. P. Nr. 68064). Zwei concentrische Räume *d* und *e* (Fig. 20), von denen *d* durch Stutzen *f* mit Gas und *e* durch einen anderen Stutzen mit Luft gespeist wird, sind an der der Feuerstelle abgewendeten Seite behufs schnellerer und gleichmässiger Vertheilung des Gases und der Luft mit ringförmigen Erweiterungen *i* und *k* versehen, während an der entgegengesetzten Seite Gas und Luft durch die Verengungen *h* der Feuerstelle zuströmen. Es können auch drei concentrische Räume zur Anwendung kommen, von denen dann der mittlere zur Einführung von Gas dient.

Fig. 20.



Gasfeuerungen. A. Blezinger[1]) behauptet, Generatoren mit Unterwindgebläse gäben besseres Gas als solche, welche nur mit Kaminzug arbeiten, wie nachfolgende Analysen[2]) zeigen sollen (Vol.-Proc.):

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| | | Druckgenerator | |
| | Zuggenerator | älterer | neuerer |
| | | Construction | |
| $CO_2$ . . . | 7,5 | 4,0 | 2,0 |
| O . . . . | fehlt | fehlt | 0,6 |
| CO . . . | 21,5 | 22,5 | 28,4 |
| H . . . . | 0,5 | 6,0 | 9,0 |
| $C_2H_4$ . . . | 2,5 | 2,1 | 2,1 |

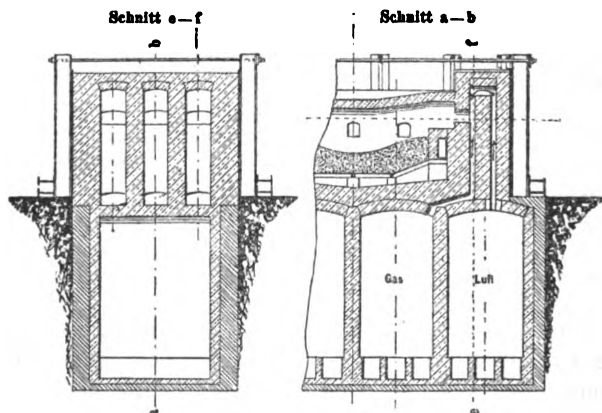
Die Verbrennung von Gas und Luft geht um so leichter vor sich, je heisser beide sind. Die Hauptsache der raschen und vollständigen Verbrennung bildet aber die gute Mischung von Gas und Luft vor der Verbrennung. Diese erzielt man nur, wenn man beide Gasarten zwingt, aufeinander zu stossen und sich demzufolge zu durchdringen. Dies geschieht durch passende Vertheilung der Querschnitte, aber auch dadurch, dass Luft und Gas mit Druck in die Verbrennungsräume geführt werden. Nur so können beide gezwungen werden, die Wege zu gehen, welche man sie behufs inniger Mischung führen will. Eine wirklich gute Mischung von Gas und Luft verursacht eine sehr schnelle, völlige Verbrennung und eine sehr hohe Temperatur der Flamme. Letztere wird schnell unsichtbar. Nun wird freilich in der Praxis heute noch eine recht grell weissleuchtende, also stark sichtbare Flamme für die beste, die heisseste gehalten. Dem ist aber nicht so. Die gegenwärtig gebräuchlichen Formen und der dadurch bedingte Betrieb der Wechselöfen (Reversiröfen) gestatten die gewünschte Mischung nur in sehr un-

1) Stahl und Eisen 1893 S. 463.

2) Wenn diese Analysen richtig sind — was bez. I zu bezweifeln — (vgl. J. 1887. 166), so können die Gase nicht aus demselben Brennstoff erzeugt sein, vgl. S. 112. F.

vollkommenem Grade. Die rasche Mischung von Gas und Luft wird überdies dadurch erschwert, dass das Gas mit Druck in den Ofen kommt, während die Luft nur durch den Kaminzug angesaugt wird. Deshalb ist die Flamme über den ganzen Herd bis in die Abzüge der Regeneratoren hinein sichtbar; Gas und Luft gehen zu einem guten Theile neben- und übereinander her und kommen in den Abzügen, selbst in den Kammern noch, zur Nachverbrennung. Dies bedingt eine rasche Zerstörung dieser Züge, Ueberhitzung der Kammern und zu hohe Temperatur der Abgase. Eine gute Mischung von Gas und Luft lässt sich durch eine Einrichtung erzielen, die in der Zeichnung (Fig. 21) dargestellt ist. Dieselbe kann leicht und mit wenig Kosten an jedem vorhandenen Wechselofen (Siemensofen) angebracht werden. Die Regenerativkammern sind wie sonst unter dem Ofen angeordnet, nur sind die

Fig. 21.




Gaskammern innen, die Luftkammern aussen. Das Gas steigt gerade in die Höhe; die Luft kommt über dem Gasweg nach unten, Luft und Gas müssen also aufeinander stossen und sich durchdringen, da beide mit Druck in den Ofen gelangen. In den kleinen Vorräumen vor dem Herd mischen sich beide und verbrennen dann über dem Herde äusserst rasch. Die Formen der Abzüge nach den Kammern werden somit ausserordentlich einfach. — Bei Wechselöfen sind die Einführungen für Gas und Luft zugleich die Abzüge für die verbrannten Gase. Dies bedingt Ofenformen, die sehr verschieden sind von den bei directer Feuerung bewährten Formen. Die Wechselöfen haben aber noch eine Reihe von Uebelständen, welche ihnen immer anhaften werden. Zunächst ist das lästige Umsteuern mit seinen bei jedem Wechsel eintretenden Verlusten an Gas, Luft und Wärme zu erwähnen. Sind überdies die Wechselklappen nicht dicht, dann ergeben sich dauernde Verluste an Gas, die sehr gross werden können. Die Temperaturen von Gas und Luft ändern sich fortwährend, von einem Wechsel zum andern.

Die Kammern werden durch den darin sich ablagernden Staub (namentlich beim basischen Martinofen) bald verstopft, auch stark angegriffen, und müssen daher häufig umgepackt werden. Endlich ist man gar nicht in der Lage, die Temperaturen von Gas und Luft unabhängig vom Gange des Ofens und von der Beschaffenheit der abgehenden Flamme zu variiren.

Das Bestreben, diesen Uebelständen abzuhelfen, hat Daelen und Blezinger zur Construction einer neuen Art von Erhitzern für Gas und Luft geführt, welche selbstständig arbeiten. Die Art der Zusammenführung und Verbrennung von Gas und Luft ergibt sich unmittelbar aus der Zeichnung (Fig. 22 u. 23), die abziehenden Feuergase ziehen zuerst durch gemauerte Kanäle, dann um gusseiserne, ovale Rohre; die zu erwärmende Luft wird parallel durch die Rohre und die entsprechenden Kanäle den entgegengesetzten Weg nach unten gedrückt und nimmt auf diese Weise die Abhitze der Feuergase vollständig auf. Der Betrieb ist ungemein einfach; durch Verstellen des Gasventils und der Luftklappe kann die Flamme fast augenblicklich geregelt werden. Diese „Recuperatoren" werden aus dünnwandigen (25 bis 30 Millim.) Thonröhren mittels entsprechender Passstücke zusammengesetzt. In diesem Falle gehen die den Recuperator erhitzenden Feuergase durch die Röhren auf und ab, die zu erhitzenden Gase umspülen die Rohre. Der Zwischenraum zwischen den Röhren ist zwar reichlich, aber doch so bemessen, dass die gesammte Oberfläche der Rohre von den zu erhitzenden Gasen bestrichen werden muss. Von den in den Recuperatoren erhitzten Gasen und der erhitzten Luft wird ein geringer Theil in eine Verbrennungskammer vor den beiden Recuperatoren geführt und so auf einfache Weise die fortwährende Heizung der Recuperatoren erzielt. Der grösste Theil der erhitzten Gase sowie Luft gehen auf möglichst kurzem Wege zum Ofen. Diese Recuperatoren können beliebig durch Abgase oder durch frische

Fig. 22.

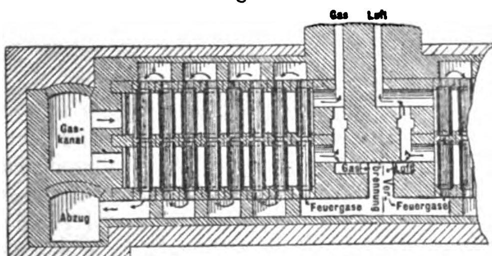
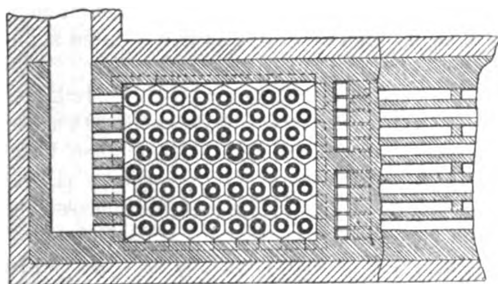



Fig. 23.



Flamme geheizt werden. Im letztern Falle erhalten Ofen und Erhitzer Gas und Luft hocherhitzt aus derselben Quelle, arbeiten aber alle drei für sich selbständig. Die abgehende Flamme wird zu anderen Zwecken benutzt: zur Erzeugung von Dampf, zum Vorwärmen von Material u. s. w. Die Abgase solcher Recuperatoren gestatten eine Ausnutzung bis auf 200° herunter und noch weiter. Die Dichtigkeit der Röhren und Verbindungsstücke hat sich in der Praxis als vollständig erwiesen, sogar die Gasdichtigkeit. Aus alledem geht hervor, dass Recuperativöfen wesentlich billiger sind als Wechselöfen, sowohl in der Anlage als im Betrieb, was auch durch den Erfolg bewiesen ist (vgl. S. 114). Bisher ist die Gasfeuerung meist nur zur Erzeugung höherer Temperaturen angewendet worden. Das Recuperativsystem mit seinen einfachen Formen, geringem Raumbedarf, noch mehr aber die sehr grosse Kohlenersparniss auch bei geringeren Temperaturen ermöglicht die Gasfeuerung auch für kleinere Anlagen und geringere Produktionen, zumal für die grosse Zahl von Glüh- und Wärmöfen aller Art. Zu einem guten Ofengang gehört aber eine gute Controle. Dieselbe liegt bis heute nur im Auge der einzelnen Betriebsvorsteher und Meister und kann deshalb nicht als sicher betrachtet werden. Die einzig sichere Controle ist und kann nur sein die Analyse in Verbindung mit Temperaturmessungen (S. 117). Die Gase am Generator, sowie die den Ofen verlassenden Feuergase müssen auf Zusammensetzung und Temperatur untersucht werden und zwar fortlaufend, in jeder Schicht, womöglich mehrfach.

Gasfeuerungen. W. Schmidhammer[1]) empfiehlt, den Generator unmittelbar an den Schmelzofen zu legen, nur die Luft vorzuwärmen und den Ueberschuss der Abhitze zur Dampfentwicklung zu verwenden. (Vgl. S. 114.)

Halbgasfeuerung von E. Völcker (D. R. P. Nr. 68125)[2]).

Gasfeuerungen bespricht E. Damour[3]); seine Ausführungen entsprechen aber nicht den thatsächlichen Verhältnissen.

Gasfeuerung. Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 69651) will die Entgasungsprodukte verbrennen, um heisse Feuergase in den Gaserzeuger treiben zu können[4]). — Es wird wenig Brennstoffe geben, bei denen dieses Verfahren vortheilhaft sein könnte (vgl. S. 113). Gegenüber den alten Siemens'schen Generatoren, welche etwa 40 Proc. Wärme verloren geben (J. 1887. 166), mag dieses Verfahren allerdings vortheilhaft sein.

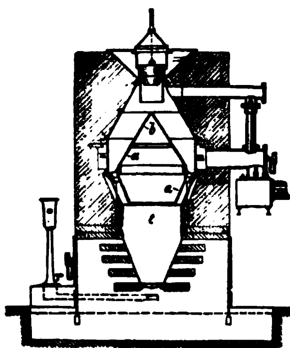
Der Schmelzofen von Fr. Siemens[5]) hat zwei Wärmespeicher.

Der Generator von H. Stiemer und C. Unger (D. R. P. Nr. 68339) besteht aus einem Heizschacht mit innerem haubenförmigen Körper *ab* (Fig. 24), um den herum das Material in einen Verbrennungs-

1) Stahl und Eisen 1893 S. 794.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *398.
3) Annal. des mines 1893 S. 84.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *537.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *116.

raum *e* fällt. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase sammeln sich in der über dem Verbrennungsraum angeordneten Haube *a b*, aus der sie durch einen den Heizschacht umgebenden Zug *m*, der mit dem Innern der Haube in Verbindung steht, abgeleitet bezw. abgesaugt werden. Hierbei erwärmen die Gase das um die Haube herum in den Verbrennungsraum sich bewegende Brennmaterial. Auf diese Weise gelangt in den eigentlichen Verbrennungsraum *e* nur vorgewärmtes bezw. vorgetrocknetes und vordestillirtes Material.

Fig. 24.

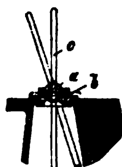


Der Gaserzeuger von A. Blezinger (D. R. P. Nr. 65 668) ist ein hoher Schacht mit drehbarem Einsatz [1]).

Regenerativgasofen. Henning & Wrede (D. R. P. Nr. 65 738) wollen einen Ofen derartig mit einer steigenden oder liegenden doppel-U-förmigen Gasflamme betreiben, dass der Ofen in allen erforderlichen Theilen von der Flamme bestrichen und möglichst gleichartig beheizt wird, ferner die Regeneratoren für den Ofen derart mit Regelungsvorrichtungen versehen, dass bei jeder Regeneratoreneinstellung die doppel-U-förmige Flamme im Ofen beibehalten wird und namentlich die an den Seiten des Ofens ausströmenden und heizenden Flammen leicht geregelt werden können. Erreicht wird dieser Zweck durch die eigenthümlichen Anordnungen von drei Gas- und von drei Luftgeneratoren, erstere von den letzteren getrennt, der Kanalführungen in der Regeneratorenanlage für Gas, Luft und die Verbrennungsprodukte, der Regelungsvorrichtungen in den Kanalführungen und der lothrecht oder wagrecht einmündenden Oeffnungen im Ofen [2]).

Verschluss für die Stochöffnung an Gasgeneratoren nach Fr. Krupp (D. R. P. Nr. 69 433). Die am oberen Theil der Generatoren angebrachte Vorrichtung hat den Zweck, beim Stochen der Generatorfeuer das Entweichen von Gas zu verhindern und gleichzeitig den Arbeiter gegen die schädlichen Einwirkungen des Gases zu schützen. Vor dem Stochen wird die untere Oeffnung der Bohrung in der Verschlusskugel *a* (Fig. 25) durch den sie umgebenden Führungsrahmen *b* verdeckt, während die obere Oeffnung frei liegt. Soll gestocht werden, so wird die Stochstange *c* in die Bohrung der Verschlusskugel gesteckt und durch Drehen in den Ofen eingeführt.

Fig. 25.



Gasfeuerung mit Flammenwechsel von E. Gödicke (D. R. P. Nr. 65 585).

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *81.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *174.

Gasofen für metallurgische Versuche, von W. Borchers[1]).

Zur Berechnung von Flammentemperaturen verwendet E. Blas[2]) die von Chatelier für Wasserdampf und Kohlensäure angegebenen spec. Wärmen:

$$\text{Wasserdampf} = 0{,}42 + \frac{t}{2750}$$

$$\text{Kohlensäure} = 0{,}20 + \frac{t}{5660}$$

Die so berechneten Temperaturen stimmten mit den beobachteten ziemlich befriedigend.

Knallgas entzündet sich nach A. Mitscherlich[3]) bei 674°.

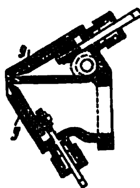
## Feuerungen.

Feuerungsroste werden angegeben von Strombach & Cp. (D. R. P. Nr. 65742), — J. Götz (D. R. P. Nr. 65696), — W. R. Roney (D. R. P. Nr. 67536), — O. Thost (D. R. P. Nr. 67604), — Kölner Eisenwerk (D. R. P. Nr. 67832), — C. Mohr (D. R. P. Nr. 68772), — F. v. d. Wygaert (D. R. P. Nr. 68346) und W. S. Dobbs (D. R. P. Nr. 69036).

Die Rauchplage in Dresden bespricht O. Gruner[4]); darnach liefern die dortigen Feuerungen jährlich 4800 Kubikm. oder etwa 1000 Tonnen Russ, somit auf 1 Quadratkilom. täglich etwa 20 Kilogrm. Russ. In Manchester beobachtete man bei nebeligem Wetter auf je 1 Quadratkilom. binnen 3 Tagen einen Russfall von 256 Kilogrm.

Kohlenstaubfeuerung. C. Wegener und P. Baumert (D. R. P. Nr. 63955) blasen Kohlenstaub durch Luft oder Dampf in den Feuerraum. Das Patent ist an die Aktiengesellschaft für Kohlenstaubfeuerungen übergegangen. Nach dem Zusatzpat. 66843 u. 67622 ist die Doppelkammer des Hauptpatentes, welcher durch verstellbare Schieber Dampf und Luft entströmt, um den vor die Schieberöffnungen fallenden Kohlenstaub in den Verbrennungsraum zu blasen, dahin abgeändert, dass die beiden Schieber *g* (Fig. 26) einen Winkel, der kleiner als 180° ist, einschliessen. Eine Ausführungsform dieser Anordnung besteht darin, dass der den Dampfaustritt regelnde Flachschieber *g* durch einen drehbaren, durchbrochenen hohlen Rundschieber *g* ersetzt ist. — Die zum Lockern des Kohlenstaubes dienende Walze wird ferner durch einen hin- und herbewegten Rost ersetzt, durch dessen Spalten der gelockerte Kohlenstaub in den unmittelbar vor

Fig. 26.

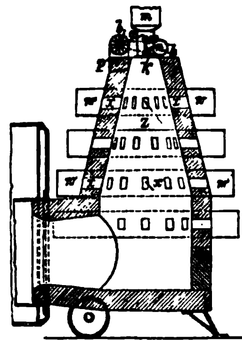


1) Stahl und Eisen, Sonderabdr.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *337.
2) Stahl und Eisen 1893 S. *900.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 160.
4) Civilingen. 1892 S. 565.

der Feuerung befindlichen Trichter fällt, um dann von dem Strahl von Luft oder Dampf oder des Gemisches beider in den Verbrennungsraum eingeführt zu werden. Zur Bewegung des Rostes kann ein Schraubenflügelrad angewendet werden, welches mit einem Theile seines Umfanges in die Rohrleitung eintritt, durch welche der den Kohlenstaub in den Verbrennungsraum einblasende Dampf- oder Luftstrom geführt wird, so dass der letztere das Schraubenflügelrad in stetige Umdrehung versetzt und von diesem eine schwingende Bewegung des Rostes abgeleitet werden kann.

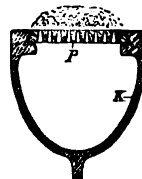
Nach fernerem Vorschlage derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 69 588) fällt in das winkelförmige, aus feuerfestem Material hergestellte Gefäss $z$ (Fig. 27), dessen stehender Schenkel mit über einander angeordneten Reihen von Luftzuführungskanälen $x$ versehen ist, und dessen liegender Schenkel den Anschluss an den zu heizenden Kessel bildet, der staubförmige Brennstoff aus Rumpf $m$. Im unteren Theil des letzteren befindet sich eine rostartige waagerechte Drehscheibe, welche vermittels Treibwelle $q$, Winkelhebel $k$ und Daumenscheibe $h$ hin- und herbewegt wird behufs Auflockerung des durchfallenden Brennstoffes. Für den Antrieb der Auflockerungsvorrichtung kann ein Schraubenflügelwindmotor $b$ am Eingange eines nach dem Schornsteine führenden Rohres $p$ angeordnet werden. Die Luftzuführungskanäle $x$ sind mittels der Ringräume $w$ mit einem gemeinsamen, etw. Pressluft aufnehmenden Zuführungsrohr verbunden.

Fig. 27.



Die Kohlenstaubfeuerung von J. Kudlicz (D. R. P. Nr. 68 502) besteht aus einem oder mehreren neben einander liegenden hohlen, nach der Feuerung zu luftdicht abgeschlossenen Rostkörpern $K$ (Fig. 28), deren Hohlraum mit der Feuerung lediglich durch eine Anzahl auf der ganzen Oberfläche einer Feuerungsplatte $P$ gleichmässig angeordneter runder oder rechteckiger düsenartiger Oeffnungen in Verbindung steht. Durch diese Oeffnungen wird Luft von solcher Pressung hindurchgeleitet, dass das auf den Feuerungsplatten $P$ befindliche Brennmaterial, ohne durch die Oeffnungen der Rostplatte $P$ hindurchzufallen oder durch die Luftpressung weggeblasen zu werden, frei schwebend erhalten wird. — Glaser[1]) lobt diese Feuerung gewaltig. Der Windkasten $W$ (Fig. 29 S. 138) ist für Dampfkesselfeuerungen oben abgedeckt durch Rostplatten $R$ mit einer

Fig. 28.




1) Verhandl. des Ver. f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1893 S. 169.

grossen Menge (974 auf 1 Quadratm.) von düsenartigen, nach oben conisch verjüngten Löchern. Die Rostplatten sind 30 Millim. stark, die düsenartigen Oeffnungen haben oben 2 bis 3 Millim. und unten 20 Millim. Durchmesser. Durch das Windrohr *E* wird Luft mittels eines Dampfstrahlgebläses *D* eingeblasen. Ventil *V* dient zum Regeln der Dampfzufuhr. Der Windkasten ist unten mit einer Klappe *P* zum Entfernen der Flugasche versehen; es ist nur nothwendig, diese Asche alle 14 Tage auszuräumen. Der Winddruck in dem verschlossenen Windkasten entspricht einer Wassersäule von 15 bis 30 Millim. Die eingeblasene Luft lockert den pulverförmigen Brennstoff auf und es bildet sich über der Rostplatte der Oeffnung einer jeden kegelförmigen Düse entsprechend, ein Hohlkrater, der aus glühenden Kohlen besteht. Wenn man in eine

Fig. 29.

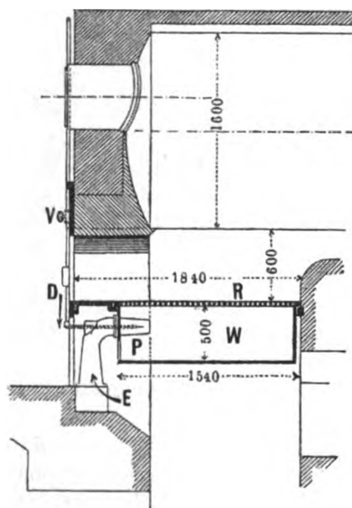
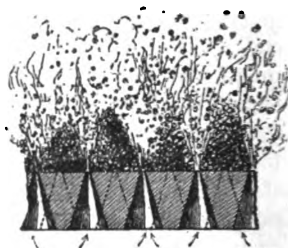



Fig. 30.



solche Feuerung durch das Schauloch hineinsieht, bietet sich ein solches Bild dar, dass die Kohlentheilchen nicht ruhig liegen, sondern sich in einer schwebenden Lage befinden (Fig. 30). Durch Versuche ist nach Glaser festgestellt, dass der Dampf, der durch die Düsen in den unteren Theil des Windkastens eingeführt wird, stündlich 96 Kilogrm. beträgt. Dies würde bei einem Kessel von 106 Quadratm. Heizfläche einer Heizfläche von 5 Quadratm. entsprechen. Es würde alsdann nicht der 20. Theil der Heizfläche nöthig sein, um den Dampf zur Verdichtung im Windkasten zu erzeugen. (Die mitgetheilten Verdampfungsversuche beweisen gar nichts, da die Brennstoffe nicht untersucht wurden.)

Kohlenstaubfeuerung von A. Wilkinson (D. R. P. Nr. 69083). Aus einem hohlen durch Rohr *I* (Fig. 31) gespeisten Querträger *H* wird Luft in die geneigt liegenden hohlen, zum Theil beweglich angeordneten Roststäbe *G* gepresst, welche diese Luft durch eine Reihe von Oeffnungen *i* in das Brennmaterial eintreten lassen. Zwischen der Feuerbrücke *A* und dem Querträger *H* ist ein Raum *L* vorgesehen, der ebenfalls Pressluft durch die Oeffnungen *g* erhält und

unten durch einen drehbaren Ascheabführer *K* abgeschlossen ist. Derselbe besteht aus einer Reihe von Scheiben *m*, die an einer Hohlwelle *M* befestigt sind. Die Scheiben *m* sind mit Ansätzen *n* versehen, damit sie in der gewünschten Entfernung von einander gehalten werden. Die Zuführungswalze *a*, die Vorrichtung *N* zur Bewegung der Roststäbe und der Ascheabführer *K* haben eine gemeinschaftliche von einer Dampfmaschine bethätigte Antriebsvorrichtung. Um einen gleichmässigen

Fig. 31.

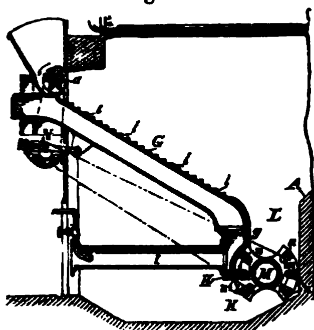
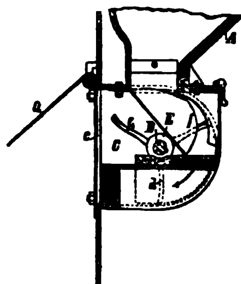


Fig. 32.



Druck im Dampfkessel zu erhalten, ist in die Dampfrohrleitung zu dieser Dampfmaschine ein besonderes in der Patentschrift näher beschriebenes Regelungsventil vorgesehen.

Umlaufsrost für Kohlenstaub nach Mehrtens[1]).

Beschickungsvorrichtung. Nach C. Tauer (D. R. P. Nr. 69 356) gelangt aus dem Einwurfstrichter *A* (Fig. 32) das Brennmaterial in den Behälter *C*, in welchem sich die auf der Welle *D* befestigten Schaufeln *def* drehen. Dieselben erfassen das in *C* einfallende Brennmaterial und werfen es durch die Oeffnung *c* auf den Rost, je nachdem es die verstellbare Klappe *Q* zulässt. Die Schaufel *d*, welche die Form einer gewöhnlichen glatten Schaufel hat, wirft das Brennmaterial in gerader Richtung fort, also auf die Mitte des Rostes. Schaufel *e* ist an ihrem äusseren Ende so gewunden, dass das von ihr fortgeschleuderte Brennmaterial nach links fällt, also die linke Seite des Rostes beschickt wird. Schaufel *f* weist eine entgegengesetzte Windung an ihrem Ende auf, so dass die Kohlen auf die rechte Rostseite geworfen werden. Die drei Schaufeln sind zu einander so gestellt und so auf ihrer Nabe *E* angeordnet, dass das von ihnen geworfene Brennmaterial den Rost in einer zusammenhängenden gleichmässig dicken Lage bedeckt. — Aehnlich sind die Beschickungsvorrichtungen von F. O. Ruppert (D. R. P. Nr. 69 355) und W. D. Grimshaw (D. R. P. Nr. 68 657).

Bei der Beschickungsvorrichtung von W. Fraser und J. G. Chapman (D. R. P. Nr. 66 943) werden die Kohlen durch Schiffs-

1) Stahl und Eisen 1893 S. *809.

schrauben ähnliche Vorrichtungen vorgeschoben, bei der Anlage von R. Engelfried (D. R. P. Nr. 66 953) durch Transportschnecken.

Die Feuerung von J. W. Claridge (D. R. P. Nr. 66 290) ist mit schwingenden Roststäben versehen, ähnlich wie bei der bekannten Dougal'schen.

Bei der Dampfkesselfeuerung von E. W. Jones (D. R. P. Nr. 68 626) werden die Kohlen durch einen Kolben von unten zugeführt.

Die Dampfkesselfeuerung von E. Herrmann & Cohen (D. R. P. Nr. 69 082) ist für Bagasse u. dgl. nasse Brennstoffe eingerichtet.

Behufs Rauchverbrennung wird nach O. Wigankow (D. R. P. Nr. 67 708) den abziehenden Verbrennungsgasen unmittelbar hinter der Feuerbrücke hocherhitzte Luft zugeführt. Hierzu dienen gusseiserne Kästen, welche auf der Oberseite mit vorn offenen Aufsätzen versehen sind und von der durch die Oeffnung aus dem Aschenfall kommenden Luft durchströmt werden.

Zur Rauchverbrennung für Dampfkesselfeuerungen empfehlen M. Berendt und J. Semmler (D. R. P. Nr. 68 355) eine Vorfeuerung, — P. Möhler (D. R. P. Nr. 65 758) einen Korbrost mit mittlerer Luftzufuhr und J. W. Oldroyd (D. R. P. Nr. 65 813) will sogar einen Theil der Heizgase unter den Rost zurückführen.

Dampfkesselfeuerung von W. O. A. Lowe (D. R. P. Nr. 66 516). An einem Ende des Kessels befindet sich ein Gaserzeuger, dessen Gase zunächst durch ein Hauptrohr, dann durch zwei Zweigröhren, welche sich in einer am anderen Ende des Kessels angebrachten Kammer befinden, und schliesslich durch weitere Röhren in die eigentliche Verbrennungskammer geleitet werden. Letztere liegt zwischen dem Gaserzeuger und der Heizkammer; in ihr werden die Gase mit vorgewärmter durch entsprechende Oeffnungen eintretende Luft gemischt und verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden nach der Heizkammer und von dort durch eine Reihe von Sicderöhren nach dem Kamin geleitet. Dabei wird nicht bloss die Heiz- und Verbrennungskammer, sondern auch die Verbindungsröhren von Wasser umgeben.

Probeheizen an Dampfkesseln. Schubbert[1]) berichtet über 23 Probeheizungen mit zwei Dampfkesseln des Schlachthauses in Frankfurt. Nutzbar gemacht wurden nur 48,7 bis 61,5 Proc. des Brennwerthes der Kohlen (vgl. S. 6), in den Schornstein entwichen 26,6 bis 39,7 Proc. und durch Leitung und Strahlung sollen 6,6 bis 14,1 Proc. der Wärme verloren sein. (Die angegebenen Untersuchungen der Kohlen und der Feuergase sind zur Beurtheilung dieser Angaben leider ganz unzureichend; vgl. J. 1885. 1296.)

Die rotirende Feuerung von R. Köhler (D. R. P. Nr. 67 922) gleicht im Wesentlichen seinem Rostofen.

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 475.

Zur Rauchverhütung treiben Moët & Chandon[1]) die Feuergase einer Dampfkesselanlage durch ein Gebläse in einen Gaswascher, welcher mit Koks gefüllt ist, über den Wasser rieselt.

Flugstaubfänger. Um nach H. Honold und C. Savelsberg (D. R. P. Nr. 66044) den bei Feuerungsanlagen von den Gasen mitgetragenen Flugstaub abzulagern, wird der Gasstrom gegen quer zur Zugrichtung stehende Bleche getrieben. — Funkenfänger von E. Bärbock und K. Kadel (D. R. P. Nr. 69887).

Ueber Rauchbelästigung macht C. Bach[2]) Bemerkungen, welche nicht völlig zutreffen.

Beurtheilung von Feuerungen. F. Schwackhöfer schreibt in seinem soeben erschienenen Buche über österreichische Kohlen S. 18: Bei 469 Heizversuchen, ausgeführt von der Dampfkessel-Untersuchungs- und Versicherungs-Gesellschaft in Wien, wurde folgender Luftverbrauch constatirt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| In 41 | Fällen | unter | 1,6 |
| „ 114 | „ | 1,6 bis | 2,0 |
| „ 163 | „ | 2,1 „ | 2,5 |
| „ 89 | „ | 2,6 „ | 3,0 |
| „ 35 | „ | 3,1 „ | 3,5 |
| „ 27 | „ | über | 3,5 |

Bei den 41 Heizversuchen, bei welchen die Verbrennung mit einem Luftverbrauch unter 1,6 (= 0,6 Luftüberschuss) erfolgte, betrug der Verlust durch unvollständige Verbrennung in 25 Fällen 10 bis 30 Proc., und die übrigen 16 Fälle sind Ausnahmen von der Regel[3]).

Schwackhöfer hat offenbar die deutsche Fachlitteratur nicht verfolgt. Er würde sonst gefunden haben, dass bei den umfassenden Versuchen von den Dampfkesselvereins-Oberingenieuren Böcking in Düsseldorf und Vogt in Barmen und dem Ref. (Dingl. 250. 72) nur 50 bis 75 Proc. Luftüberschuss in den Feuergasen gefunden wurden, bei anderen Versuchen 60 bis 70 Proc. (J. 1881. 1048), mit Anthracit sogar nur 10 bis 30 Proc. (Dingl. 233. 344), dass ferner bei den Versuchen von Direktor Weinlig (Dampfkesselver. Magdeburg), Oberingen. Kobus (Dampfkesselver. Hannover), dem Ref. u. A. (J. 1885. 1296) die Dampfkesselfeuerung mit rd. 70 Proc. Luftüberschuss betrieben wurde, und doch der Verlust durch unvollständige Verbrennung nur 0,3 Proc. betrug. Bei der 2 bis 3,5fachen Luftmenge wäre dieser Verlust nicht geringer gewesen, im Gegentheil wird durch übermässige Luftzufuhr die Temperatur im Feuerraum und dem ersten Zuge oft so weit sinken,

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. *914.

2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 1236.

3) Schwackhöfer bemerkt dazu: „Angesichts dieser Thatsachen ist die Bemerkung des Herrn Ferd. Fischer (J. 1887. 201), dass meine a. a. O. gemachten Angaben, nach welchen für gewöhnliche Rostfeuerungen die $1^3/_4$- bis $2^1/_2$fache Luftmenge nothwendig ist, falsch seien und, wie er meint, $^1/_2$ bis $^2/_3$ Luftüberschuss ganz gut ausreichen, gewiss nicht zutreffend und beweist nur, wie wenig Orientirung Herr Dr. Fischer im Feuerungswesen besitzt."

dass die Verbrennung der Rauchgase nun erst recht erschwert wird. Jedenfalls wird durch diesen grossen Luftüberschuss sehr viel Wärme in den Schornstein geführt, so dass die Verwendung von 2 bis $3^1/_2$-facher Luftmenge Brennstoffverschwendung ist. Die von Schwackhöfer mitgetheilten Zahlen zeigen somit lediglich, dass von den untersuchten Kesselfeuerungen weitaus die meisten recht schlecht bedient wurden und daher eine sehr mangelhafte Ausnutzung der Brennstoffe lieferten [1]). Der Mangel an „Orientirung im Feuerungswesen" liegt demnach doch wohl lediglich auf Seite des Herrn Prof. Schwackhöfer.

Die Zerstörung der Lokomotiv-Feuerbüchsen durch schwefelhaltige Brennstoffe beschreibt A. Grittner [2]).

Den Durchgang der Wärme durch Kesselblech prüft A. J. Durston [3]). Um die Temperatur der heissen Seite einer Platte zu bestimmen, durch welche Wärme tritt, um Wasser zu kochen, wurden an dem Boden einer kreisförmigen geflanschten Scheibe von 254 Millim. Durchmesser und 76 Millim. Tiefe acht Stück schmelzbare Lothe verschiedener Zusammensetzung, deren Schmelzpunkte zwischen 104° und 121° abgestuft waren, angebracht. Das Gefäss wurde halb mit Wasser gefüllt, über eine Bunsen'sche Gasflamme, deren Temperatur ungefähr 816° betrug, gestellt und verblieb in dieser Lage, bis das Wasser einige Zeit frei gekocht hatte. Dann wurde gefunden, dass die Legirungen, deren Schmelzpunkte bis 116° reichten, zerflossen, dass aber die nächsten, welche bei 117° schmelzen, sich nur schwach erweichten. Die Temperatur auf jener Plattenseite wurde daher zu ungefähr 116° angenommen. Eine aus dem Kessel eines neuen Schiffes entnommene Fettschicht wurde dann ungefähr 0,8 Millim. dick über die Innenseite des Gefässbodens ausgebreitet und der vorige Versuch demnächst wiederholt. Die Temperatur der äusseren Plattenfläche wurde diesmal durch schmelzbare Legirungen zu ungefähr 166° ermittelt, d. h. eine Steigerung der Temperatur um 50° trat infolge der Fettschicht ein. — Eine geflanschte 19 Millim. dicke Platte wurde mit kurzen stählernen Kesselrohren versehen, das mittlere Rohr von grösserem Durchmesser, um das Einbohren von 5 Millim. weiten Löchern auf halber Höhe der Plattendicke zu ermöglichen. In diese Löcher wurden quadratische Stücke schmelzbarer Legirungen geschoben und die Rohre wie gewöhnlich eingerollt. Dann wurde das Gefäss bis nahe an die Höhe des Flansches mit Wasser gefüllt, über ein Schmiedefeuer gestellt und das Gebläse gebraucht. Die Temperatur des Feuers betrug ungefähr 1093°. Der Versuch wurde etwa $^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt, wobei frisches Wasser zum Ersatz des verdampften zugeführt wurde. Es wurde gefunden, dass die Legirungen, deren Schmelzpunkte bis 143° reichten, zerflossen

1) Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 2. Aufl. S. 68.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 193.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 726.

waren, dass aber die nächst gelegenen, welche bei 169° zerfliessen würden, ungeändert verblieben waren. Die Temperatur der Platte auf halber Höhe der Plattendicke wurde daher als zwischen 143° und 169° liegend angenommen, war also höher als an der Feuerseite bei dem vorigen Versuch mit Bunsen'scher Flamme (von 816°). — Ein anderes Gefäss von $6^1/_2$ Millim. Wandstärke wurde über ein Schmiedefeuer gestellt. Bei einem mässigen Gebläse wurde die Temperatur der heissen Plattenseite wie früher zu 116° gefunden, sobald frisches Wasser gekocht wurde. Dann wurde ein stärkeres Gebläse angewendet und die Plattentemperatur stieg auf 138°. Dieser Versuch wurde durch Wiederholung mit verschiedenen dem Wasser beigemischten fremden Bestandtheilen weiter ausgedehnt und ergab:

| Art des Versuches | Temperatur der heissen Plattenseite | Temperatur des Feuers |
|---|---|---|
| Reines Wasser . . . . . . . . . . . . . | 138° | 1204° |
| Mineralöl nach und nach zugesetzt bis 5 Proc. . | 154 | 1260 |
| Frischwasser mit $2^1/_2$ Proc. Paraffin . . . . . | 166 | 1149 |
| Frischwasser mit $2^1/_2$ Proc. Weingeistspiritus mit Holzgeist versetzt . . . . . . . . . . | 149 | 1371 |
| Fettniederschlag $1^1/_2$ Millim. dick auf der Platte . | über 232 | 1371 |

Beim Kochen von Wasser in einem geschlossenen Gefäss betrug die Temperatur:

| Art des Versuches | | der heissen Plattenseite | des Wassers | Unterschied |
|---|---|---|---|---|
| bei Gebrauch von reinem Wasser und bei reinen Oberflächen | über Bunsenbrenner | 221° | 184° | 37° |
| | über Schmiedefeuer, bei vollem Gebläse | 221 | 174 | 47 |
| der Boden des Gefässes mit einer Fettschicht bekleidet | über Schmiedefeuer Fettschicht $1^1/_2$ Millim. dick | 266 | 182 | 84 |
| | desgleichen, aber Fett von trockener und erdiger Beschaffenheit | 288 | 177 | 111 |

Die folgenden Versuche wurden gemacht, um den Temperaturfall der Verbrennungsprodukte bei dem Durchgang durch die Rohre eines gewöhnlichen Marinekessels klarzustellen. Dieser Kessel hatte 2 Feuerungen und oberhalb der Feuer 166 Rohre von 70 Millim. äusserem Durchmesser und 2,032 Meter Länge von Aussenseite bis Aussenseite Rohrplatte. Die Temperaturen wurden durch ein Le Chatelier-

Pyrometer genommen, dessen Verbindung durch die Rauchkammer und unter Mitte der Rohre geführt wurde. Rohre einer nahezu über einer der beiden Feuerungsachsen liegenden senkrechten Rohrreihe waren für den Versuch ausersehen. Die Temperatur wurde auf je 305 Millim. Länge bis in der Nähe der Verbrennungskammer, von wo an sie auf je 25,4 Millim. gemessen wurde, verzeichnet. Der Kessel arbeitete mit seinem regelmässigen Leistungsvermögen, der stündliche Kohlenverbrauch betrug ungefähr 83 Kilogrm. auf 1 Quadratm. Rostfläche. Folgendes sind die mittleren Ergebnisse von 8 Versuchsreihen:

| | |
|---|---|
| Temperatur in der Verbrennungskammer | 895 |
| „ beim Rohranfang | 843 |
| „ im Rohr 25,4 Millim. von der Verbrennungskammer | 797 |
| „ „ „ 51 „ „ „ „ | 774 |
| „ „ „ 76 „ „ „ „ | 763 |
| „ „ „ 102 „ „ „ „ | 767 |
| „ „ „ 127 „ „ „ „ | 759 |
| „ „ „ 152 „ „ „ „ | 763 |
| „ „ „ 179 „ „ „ „ | 760 |
| „ „ „ 203 „ „ „ „ | 766 |
| „ „ „ 355 „ „ „ „ | 742 |
| „ „ „ 508 „ „ „ „ | 702 |
| „ „ „ 813 „ „ „ „ | 648 |
| „ „ „ 1117 „ „ „ „ | 597 |
| „ „ „ 1422 „ „ „ „ | 546 |
| „ „ „ 1727 „ „ „ „ | 497 |
| „ „ „ 2032 „ „ „ „ | 475 |
| „ in der Rauchkammer | 417 |

Strahlung der atmosphärischen Luft. Nach C. C. Hutchins[1]) ist das Strahlungsvermögen h der Luft, d. h. in Grammwärmeeinheiten die Wärmemenge, welche sekundlich von 1 Quadratcentim. einer Luftsäule von 1 Centim. ausgestrahlt wird bei 1° Temperaturunterschied zwischen Luftsäule und Umgebung

$$h = 0{,}000001133 + 0{,}00000000711\,(t - t^1).$$

Für Luft, welche Feuchtigkeit, Kohlensäure oder Leuchtgas enthält, ist das Strahlungsvermögen erheblich grösser. Luft absorbirt die Strahlen, welche sie selbst ausstrahlt (vgl. J. 1890. 195).

Gasmaschine und Dampfmaschine. Auf der diesjährigen, von der Royal Agricultural Society of England zu Chester veranstalteten landwirthschaftlichen Ausstellung waren 40 Gas- und Erdölmaschinen ausgestellt, darunter grössere Maschinen von 60 bis 100 Pf. Die Gasmaschine tritt auch für grössere Kraftleistungen in einen ernstlichen Wettbewerb mit der Dampfmaschine mehr und mehr ein. Dafür spricht weiter, dass nach Mittheilungen in The Engineer (1893 S. 431) in den letzten Monaten eine einzelne Midland-Firma über 1000 Pf. an Dampfmaschinen und Kesseln englischer Fabriken durch Gasmaschinen mit Gaserzeugern ersetzt hat. Die kleinste dieser Einrichtungen umfasste 100, die grösste 400 Pf. — Es ist (nach Engineer 1893. 536) unbestreitbare Thatsache, dass es mit Mischgas (S. 109) arbeitende Gasmaschinen gibt, welche nur 0,45 Kilogrm. Anthracit für 1 Pf.-Std. verbrauchen; selbst bei minderwerthigem Gaskoks wird der Verbrauch vermuthlich nicht über 0,8 Kilogrm. steigen. Es gibt keine

1) Amer. Journ. Science 43 S. 357.

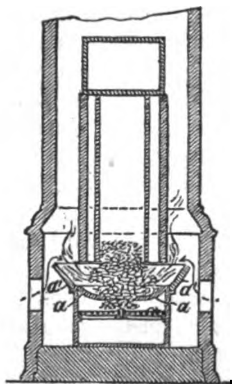
stationäre Dampfmaschine, Verbund- oder sonstige, die dies Resultat erreicht; man wird nicht weit fehlgehen, wenn man den Verbrauch einer Fabrikdampfmaschine unter Durchschnittsverhältnissen mindestens auf das $2^1/_2$fache davon (also 1,2 Kilogrm. besten oder 2,0 Kilogrm. minderwerthigen Brennstoff) annimmt. So wird also, auch wenn man den mechanischen Wirkungsgrad der Gasmaschinen um 10 Proc. geringer als den der Dampfmaschine annimmt, und den höheren Preis von Anthracit und Koks der Kesselkohle gegenüber in Rücksicht zieht, immer noch eine bedeutende Ersparniss an Brennstoffkosten bei der Gasmaschine erzielt werden. Ein nennenswerther Unterschied der Anlagekosten von Gasmaschinen mit zugehörigen Gaserzeugern gegen Dampfmaschinen und Kessel wird sich nicht herausstellen. Zu Gunsten der Gasmaschine spricht dagegen der geringere Raumanspruch und die Gefahrlosigkeit. Es ist kaum anzunehmen, dass auf dem bisher verfolgten Wege die stationäre Dampfmaschine noch sparsamer als die vollkommensten Schiffsmaschinen zu machen sind, welche etwa 0,7 Kilogrm. bester Kohle für 1 Pf.-Std. verbrauchen. Dagegen sind bei der Gasmaschine nach verschiedenen Richtungen hin Möglichkeiten der Vervollkommnung gegeben.

## Heizung und Lüftung.

Oefen. Roste für Zimmeröfen von R. F. Meier (D. R. P. Nr. 69826), — Eisenhütten- und Emaillirwerk (D. R. P. Nr. 69140), — H. Kori (D. R. P. Nr. 70584), — C. Buderus (D. R. P. Nr. 70719), — Buderus'sche Eisenwerke (D. R. P. Nr. 70073), — Gebr. Lincke (D. R. P. Nr. 69405), — A. Krüger (D. R. P. Nr. 68268), — Ch. Lorenz (D. R. P. Nr. 65463), — J. Faber (D. R. P. Nr. 65496).

Dauerbrandofen von E. Clarenbach (D. R. P. Nr. 69131). Der Füllschacht des Ofens ist mit einer Anzahl senkrechter Kanäle umgeben, welche unten nach dem Feuerraum hin offen sind und nach dem Füllschacht hin feine Spalten besitzen. Die von oben her zugeführte Luft tritt in die Kanäle ein, mischt sich mit den aus dem Brennmaterial sich entwickelnden Destillationsprodukten und führt dieselben unter gleichzeitiger starker Erhitzung an den Kanalwandungen direct in die Verbrennungszone.

Fig. 33.




Füllofen von Leser & Cp. (D. R. P. Nr. 70121). Ueber einem unteren beweglichen Planrost ist ein flacher Feuersteller *a* (Fig. 33) mit einer mittleren Oeffnung für das Durchfallen eines Theiles des Brennmaterials auf den unteren Rost angeordnet. Die durch den unteren Rost zugeführte Verbrennungsluft ist genöthigt, diese Oeffnung auf ihrem Wege nach aussen über den Rand $a^1$ des Feuerstellers hinweg zu durchstreichen, wodurch eine vollständige Verzehrung des Brennmaterials auf dem oberen Roste erreicht wird.

Schachtofen von Dirks & Cp. (D. R. P. Nr. 66410). Der Füllschacht des

Ofens ist doppelwandig hergestellt und schliesst eine Isolirschicht aus gebranntem Thon ein. Die Feuerung des Ofens ist derart eingerichtet, dass durch Einsetzen eines kurzen Hängerostes und einer schrägen Platte in die durch die Regulirthür verschlossene Oeffnung ein besonderer Feuertopf gebildet werden kann. Letzterer gestattet das Heizen des Ofens ohne Benutzung des Füllschachtes.

Füllöfen von Fr. Dietz (D. R. P. Nr. 70 069), — C. Winter und P. Netto (D. R. P. Nr. 70 161) und M. Neuerburg (D. R. P. Nr. 70 894).

Zimmerofen mit Wärmeaufspeicherung von L. Bauer (D. R. P. Nr. 67 898). Innerhalb des Ofens sind Behälter angebracht, die mit durchbrochenen Wandungen versehen und mit solchen Materialien (wie Kies u. dergl.) gefüllt sind, welche die Wärme schlecht leiten, zufolge der vorhandenen Heizräume aber die Verbrennungsgase leicht hindurchstreichen lassen. Die durch diese Behälter hindurchgeführten Heizgase bewirken in dem Füllmaterial ein Aufspeichern der Wärme, welche nach dem Ausbrennen des Feuers und dem Oeffnen der die Kiesbehälter überdeckenden Klappen in den zu heizenden Raum ausströmt. (Wird nicht bedeutend sein.)

Verschiedene Oefen von R. Becker (D. R. P. Nr. 65 112), — Breton & Cp. (D. R. P. Nr. 65 557), — J. Cortella (D. R. P. Nr. 65 107), — A. Pfeiffer (D. R. P. Nr. 65 552), — Ph. Mancheron (D. R. P. Nr. 65 832), — F. Suda (D. R. P. Nr. 69 462), — G. Seldis (D. R. P. Nr. 65 451), — K. Ehnes (D. R. P. Nr. 67 529), — H. Bott (D. R. P. Nr. 67 547), — J. A. Suppiger (D. R. P. Nr. 67 764), — A. Krüger (D. R. P. Nr. 70 457), — H. J. Piron (D. R. P. Nr. 70 729), — Grimme, Natalis & Cp. (D. R. P. Nr. 70 756).

Der Doppelofen von H. Claassen (D. R. P. Nr. 70 597) besteht aus einem eisernen und einem damit verbundenen Kachelofen. — Kachelofen von A. Sahre (D. R. P. Nr. 65 072).

Kachelöfen. Ch. Nussbaum führt aus, dass es für Kachelöfen mit unterbrochener Heizung durchaus erforderlich ist, ein Eindringen der Zimmerluft durch die vielen Fugen und Spalten der Kacheln, der Rohranschlüsse und anderes mehr zu verhindern. Ein vollständiges Abdichten derselben wird jedoch niemals zu erreichen sein, da die verschiedenartige Ausdehnung, welche der Eisenein- oder Unterbau wie die eisernen Rohre einerseits, der Kachelaufbau andererseits durch die Wärme erfahren, und die hierdurch hervorgerufenen ungleichen Bewegungen einen dichten Abschluss aller Theile kaum denkbar erscheinen lassen. Er empfiehlt, der Luft des Zimmers andere Wege in den Schornstein zu weisen. Sie wird dieselben einschlagen, sobald sie auf ihnen geringere Widerstände findet, als beim Eindringen durch die bei sorgfältiger Herstellungsweise doch nur schmalen Fugen und Spalten der Oefen. Man bringt ein besonderes Luftabführungsrohr an, dessen nach dem Zimmer gerichtete Oeffnung sich nahe dem Fussboden hinter dem Ofen befindet und von hier entweder unmittelbar in den zum Ofen gehörigen Schorn-

stein mündet oder in das vom Ofen zu letzterem führende Rohr geleitet wird. (Erfolg zweifelhaft; vgl. J. 1889. 165.)

**Sammelheizung.** Feuerluftheizung von Gebr. Körting. Der mit Rost *r* (Fig. 34 bis 36) und Aschenfall *a* versehene Feuerschacht hat zwei mit Thüren verschliessbare seitliche Oeffnungen *c* und *e*. Die Verbrennungsgase treten in das mit Scharmottefütterung versehene

Fig. 34.

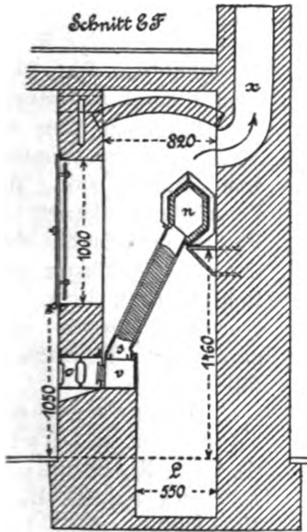
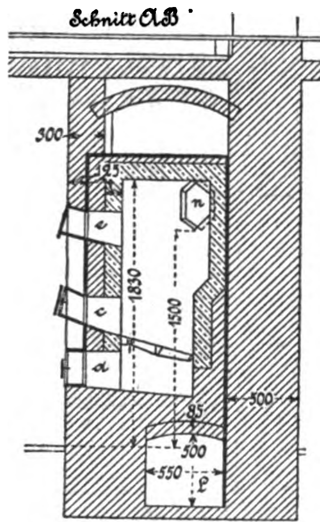



Fig. 35.



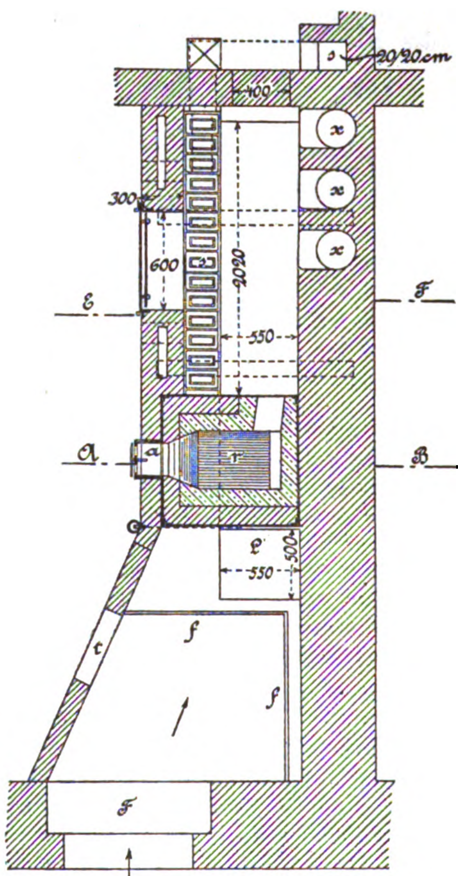

Rippenrohr *n*, ziehen in den schmalen, ebenfalls mit Rippen versehenen Röhren *s* nach unten in das Sammelrohr *v* und entweichen von da zum Schornstein *S*. Die Frischluft tritt (nach Angabe des Verf. in dessen neuem Hause in Göttingen) durch das mit engem Drahtgewebe vergitterte Fenster *F* ein, durchzieht ein ausgespanntes Baumwollgewebe *f*, tritt durch Kanal *L* zu den Heizröhren *s n* und steigt erwärmt in den aus glasirten Thonröhren hergestellten Heizschächten nach oben in die Zimmer.

Heissluftofen von E. Battmann und J. Wirth (D. R. P. Nr. 65 428). Der Ofen ist mit einer oder mehreren Gruppen von über einander liegenden abwechselnd gerichteten Feuerzügen ausgestattet. Die zu erhitzende Luft steigt zu beiden Seiten der Feuerzüge durch Kanäle, die durch Hohlziegel gebildet sind, aus dem unter dem Ofen liegenden Raum für kalte Luft in den über ihm befindlichen Raum für heisse Luft.

Der Heissluftofen von W. Wardle (D. R. P. Nr. 65 475) hat eiserne querliegende Heizrohre. — Luftheizungsofen von H. Kori (D. R. P. Nr. 70 237) mit angehängten Heizkästen.

Berechnung der Kessel für Warmwasserheizungen bespricht E. Hieke[1]). — Warmwasserheizung von A. G. Paul (D. R. P. Nr. 65 242), — H. Döring (D. R. P. Nr. 70 068) und L. H. Thielmann (D. R. P. Nr. 70 152).

Fig. 36.




Niederdruckdampfheizung von F. Arendt (D. R. P. Nr. 70 399). Die Condensationswasserleitung der Heizanlage ist mit dem Kesselschornstein, dem Fuchs oder den Kesselzügen derart in Verbindung gebracht, dass sich die Heizkörper und Rohrleitungen beim Absperren theilweise oder ganz mit Rauchgasen füllen.

Heisswasserkessel von R. Davies (D. R. P. Nr. 68 092), — A. Senking (D. R. P. Nr. 66 298).

Ableitung des Dampfwassers an Niederdruckdampfheizungen nach F. Käferle (D. R. P. Nr. 66 405). — Heizkörper von F. Lönholdt (D. R. P. Nr. 69 292) u. G. Beitsch (D. R. P. Nr. 66 673).

Heizungswesen auf der Weltausstellung in Chicago bespricht H. Fischer[2]).

Regelungsvorrichtung für Niederdruckdampfheizungen u. dgl. von O. R. Fischer (D. R. P. Nr. 70 077), — Eisenwerk Kaiserslautern (D. R. P. Nr. 69 872), — F. Käferle (D. R. P. Nr. 67 274 u. 70 127), — A. Schätzle (D. R. P. Nr. 67 680), — A. Adamy (D. R. P. Nr. 67 533), — G. Giersberg (D. R. P.

1) Dingl. 287 S. 271.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 1286.

Nr. 69 331), — J. Sander (D. R. P. Nr. 68 133), — Hallesche Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 69 711), — F. W. Raven (D. R. P. Nr. 68 667), — E. Körting (D. R. P. Nr. 68 838), — A. Shiels (D. R. P. Nr. 66 463).

Gasheizung. Nach F. Houben (D. R. P. Nr. 70 340). Der die Gasbrenner tragende, auf Rollen laufende Gasofen lässt sich zum Zwecke des Anheizens aus dem Gehäuse herausziehen. Damit die Verbindung des Gasofens mit dem Schornstein in allen Stellungen gewahrt bleibt, ist das Verbindungsrohr zwischen beiden ausziehbar hergestellt.

Gasbrenner von M. Schwarz (D. R. P. Nr. 70 401), — B. Zeitschel (D. R. P. Nr. 70 692), — M. Haag (D. R. P. Nr. 66 701), — Vorrichtung zum Mischen von Gasen mit Luft von G. A. Everett (D. R. P. Nr. 67 623).

Gasheizofen von J. Klein (D. R. P. Nr. 70 060), — C. Schürmann (D. R. P. Nr. 68 797); — Regler für Gasheizung von J. Strebel (D. R. P. Nr. 70 074).

Versuche mit Gasheizöfen führte Joly[1]) aus:

| Fabrikant | Grösse Nr. | Construktion | Temperatur der Abgase | Verbrennungsprodukte Kohlensäure Vol.-Proc. | Verbrennungsprodukte Wasserdampf Vol.-Proc. | Wärmeverlust Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kutscher | 0 | Intensiv-Ofen | 167° | 2,4 | 6,30 | 24,4 |
| Heichemer & Schmeidel | 156 | Reflector (Franz. Fabrikat) | 88° | 1,4 | 4,95 | 20,6 |
| Kutscher | 2 | Intensiv-Ofen | 185° | 3,4 | 5,60 | 17,5 |
| Berg | C Nr. 2 | Reflector | 154° | 3,2 | 8,64 | 17,3 |
| dgl. | D Nr. 1 | dgl. | 130° | 2,7 | 6,90 | 17,0 |
| Siemens | N | dgl. | 122° | 2,5 | 8,88 | 16,8 |
| dgl. | L | dgl. | 151° | 3,2 | 5,28 | 15,7 |
| Berg | F Nr. 1 | dgl. | 177° | 4,3 | 7,40 | 15,0 |
| dgl. | E Nr. 1 | dgl. | 135° | 3,4 | 8,75 | 14,5 |
| Houben | F 2 | dgl. | 156° | 4,2 | 11,18 | 14,1 |
| Kutscher | 2 | Ventilationsofen m. Staurohr | 100° | 2,4 | 6,80 | 12,7 |
| Houben | L 1 | Reflector | 141° | 4,4 | 11,50 | 11,8 |
| dgl. | D | dgl. | 97° | 2,9 | 8,59 | 11,3 |
| Kutscher | 4 | Ventilationsofen m. Staurohr | 118° | 3,2 | 6,59 | 10,6 |
| Warstein | R 3 | Reflector | 121° | 4,1 | 8,60 | 10,0 |
| Siemens | G | dgl. | 113° | 4,2 | 7,13 | 9,0 |
| Houben | E 2 | dgl. | 98° | 4,1 | 9,70 | 8,1 |
| Warstein | K 2 | Gasschulofen | 82° | 3,9 | 9,30 | 6,9 |

Die meisten dieser Oefen gaben darnach keine gute Ausnutzung (vgl. J. 1892. 109).

Elektrische Heizung von H. v. Samson-Himmelstjerna (D. R. P. Nr. 70 146). Die von dem elektrischen Strom durchflossenen Heizkörper bestehen aus Metallbändern, welche von Paraffin

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 595.

umgeben sind, das bei seiner eigenen Erwärmung sich in einem Steigerohr ausdehnen kann.

Elektrischer Ofen. Werden nach F. v. Poschinger (D. R. P. Nr. 67 083) Schmelzöfen, Muffeln u. dgl. innen mit Stoffen ausgekleidet, welche zwar den elektrischen Strom leiten, ihm jedoch einen gewissen Widerstand entgegensetzen, und lässt man einen entsprechend starken Strom durch diese Ofenauskleidung gehen, so wird sie zum Erglühen kommen. Die auf diese Art erzeugte Wärme soll theils direct, theils indirect in den Hüttenbetrieben, ja auch als Heizöfen für bewohnte Räume verwendet werden. Zu diesem Zweck soll man der Masse, aus welcher die Ofenbausteine gemacht werden, eine solche Menge fein gemahlenen Graphits zusetzen, dass die Steine mässige Elektricitätsleiter werden; mit ihnen werden die Innenwände der Oefen an jenen Stellen, welche Hitze abgeben sollen, bekleidet. Auch kann man so verfahren, dass man die Ofensteine zum grössten Theil ihrer Masse aus dem gewöhnlichen Material herstellt und nur eine dünne Schicht desselben Materials, aber mit gemahlenem Graphit geeignet vermengt, auf eine Seite der Steine aufträgt. Die Verbindung der leitenden Schicht der Ofensteine mit den elektrischen Zuführungsdrähten geschieht durch Hineinmauerung eines ebenso breiten Bleches wie die Schicht der Ofensteine aus widerstandsfähigem, gut leitendem Material.

Natronheizvorrichtung der Société anonyme pour le travail électrique de méteaux (D. R. P. Nr. 68 986) besteht aus einem als Rippenkörper ausgebildeten Kasten, in welchem Wärmeschlangen bezw. elektrische Widerstände derart angeordnet sind, dass durch das Hindurchgleiten von Dampf bezw. Elektricität das in dem Kasten enthaltene essigsaure Natron schmilzt. Beim Erstarren des letzteren wird die im Innern des Gefässes frei werdende Wärme vermittels der Rippen schnell an die Oberfläche des Kastens geleitet.

Kamin für Kohlenfeuerung von Ch. Jalmage (D. R. P. Nr. 68 872).

Heizanlagen in Schulhäusern bespricht E. Voit[1]), — G. Wolffhügel[2]) die Lehre vom Luftwechsel.

Giftigkeit der ausgeathmeten Luft. Nach J. Beu[3]) enthält 1 Liter Exspirationsluft 0,0017 Milligrm., oder die aus täglich ausgeathmeten 9 Kubikm. Luft niedergeschlagenen 300 Kubikcentim. Condensationsflüssigkeit 15 Milligrm. organische Stoffe. Versuche über die Giftigkeit derselben fielen aber negativ aus.

## Beleuchtung.

Lichtmessung. Die Beglaubigung der Hefnerlampe wird eingehend beschrieben[4]), nebst Beschreibung der Lampe, Gebrauchsanweisung und Behandlung der Lampe. Ergibt die Prüfung, dass 1) die

1) Zeitschrift f. Schulgesundheitspflege 1893 Nr. 1.
2) Archiv f. Hygiene 18 S. 251.
3) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 64.
4) Zeitschrift f. Instrum. 1893 S. 258.

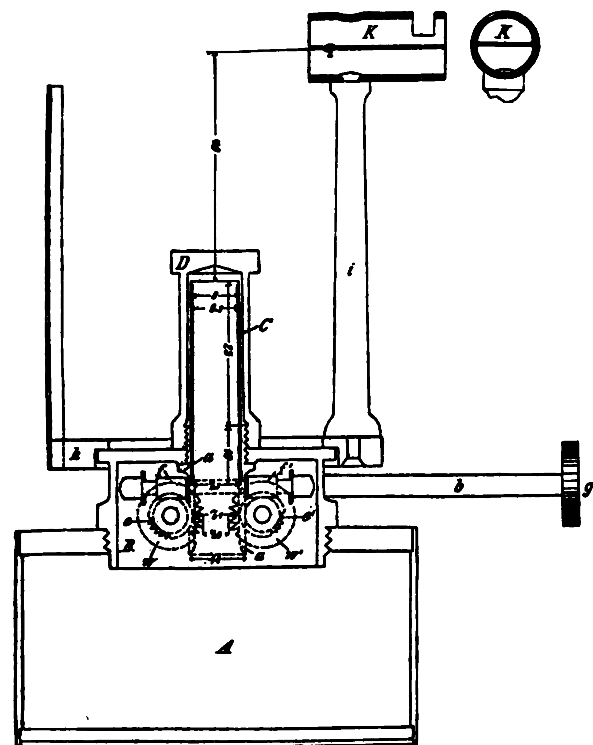
rke des Dochtrohres um nicht mehr als 0,02 Millim. im Mehr 1 Millim. im Minder, seine Länge um nicht mehr als 0,5 Millim. r oder Minder, sein innerer Durchmesser um nicht mehr als im. im Mehr oder Minder von dem Sollwerth abweicht, ferner esetzter Lehre der Abstand von dem oberen Dochtrohrrande bis neide der Lehre um nicht mehr als 0,1 Millim. von seinem Soll- bweicht; 2) die Lichtstärke von ihrem Sollwerth um nicht mehr desselben abweichend gefunden ist, so findet die Beglaubigung Das Verhältniss der bisherigen Normalkerzen zum Hefnerlicht ist:

$$\frac{\text{ke der Deutschen Vereins-Paraffinkerze (Flammenhöhe 45 Millim.)}}{\text{Hefnerlicht}} = 1,2.$$

$$\frac{\text{ärke der englischen Normalkerze (Flammenhöhe 45 Millim.)}}{\text{Hefnerlicht}} = 1,14.$$

ie Hefnerlampe mit Visir nach von Hefner-Alteneck ist in im Längsschnitt, in Fig. 38 im Grundriss in $^3/_4$ n. Gr. gezeichnet.

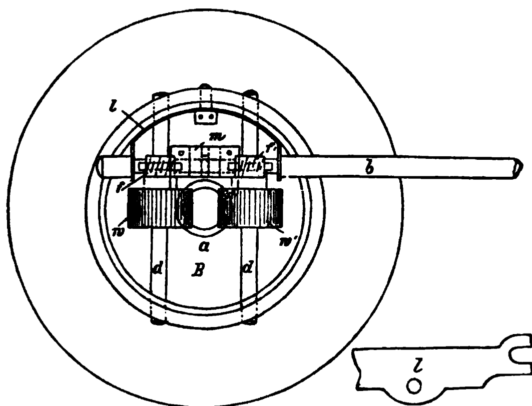
Fig. 37.




ntliche Lampe besteht aus dem Gefäss *A*, dem die Dochtführung nden Kopf *B* und dem Dochtröhrchen *C*. Das Gefäss *A* dient

zur Aufnahme des Amylacetats; es ist aus Messing oder Rothguss hergestellt und im Innern verzinnt. Der Kopf *B* trägt in seinem Innern erstens das dochtführende Rohrstück *a* (Fig. 37 u. 38), welches an seinem unteren Theile zwei einander gegenüberliegende rechtwinklige Ausschnitte enthält, und zweitens das Triebwerk. Das letztere besteht aus zwei Achsen *d* und *d'*, über welche zwei gezähnte, in die genannten rechtwinkligen Ausschnitte eingreifende Walzen *w* und *w'* geschoben sind. Seitlich von den Walzen und mit diesen fest verbunden, sitzen die Zahnräder *e* und *e'*; diese können durch die beiden in sie eingreifenden, auf ein und derselben Achse *b* sitzenden Schrauben ohne Ende *f* und *f'* in einander entgegengesetzter Richtung gedreht werden. Die Achse *b* endet in dem Knopf *g*, mit dessen Hilfe das Triebwerk durch die Hand in Bewegung gesetzt wird. Um eine Verschiebung der Achse *b* in ihrer Längsrichtung zu verhindern, dient zunächst die in Fig. 39 besonders gezeichnete Feder *l* und ausserdem eine auf der Achse *b* mitten zwischen den Schrauben *f* und *f'* befindliche ringförmige Verstärkung, welche in einer innen an der Decke des Kopfes *B* sitzenden Metallgabel *m* läuft.

Fig. 38. Fig. 39.




Das dochtführende Rohrstück *a* ragt über die obere Platte des Kopfes *B* um etwa 4 Millim. heraus und trägt an diesem herausragenden Ende aussen ein Gewinde, mit welchem eine das Dochtrohr schützende Hülse *D* (Fig. 37) aufgeschraubt werden kann. Dicht neben dem Rohrstück *a* befinden sich in der oberen Platte des Kopfes *B* zwei einander gegenüberliegende vertikale Oeffnungen von etwa 1 Millim. Durchmesser, welche zur Zuführung der Luft an Stelle des verbrauchten Brennstoffes dienen. Dieselben liegen so, dass sie bei aufgeschraubter Hülse *D* von letzterer verdeckt werden. — Das Dochtrohr ist aus Neusilber ohne Löthnaht hergestellt; seine Länge soll 35 Millim., sein innerer Durchmesser 8 Millim., seine Wandstärke 0,15 Millim. betragen. Es wird von oben in das Rohrstück *a* bis an einen an dem letzteren befindlichen vorstehenden Ansatz eingeschoben. Das herausragende Dochtrohrende soll dann 25 Millim. lang sein. Das Dochtrohr muss sich in seiner Hülse mit leichter Reibung bewegen lassen, so dass es leicht entfernt werden kann, ohne sich jedoch bei der Bewegung des Dochtes mit diesem

schieben. Der Flammenmesser, welcher zur Feststellung der
n Flammenhöhe (40 Millim.) dient, ist auf einem abnehmbaren,
ren und an jeder Stelle festklemmbaren Ring *h* befestigt, welcher
obere Platte des Kopfes *B* aufgesetzt wird. Die Einrichtung der
vorrichtung ist aus der Figur ersichtlich. Der Träger *i*, welcher
ng mit der eigentlichen Messvorrichtung verbindet, soll so fest
ss er ohne mechanische Hilfsmittel nur schwer verbogen werden
Als Messvorrichtung dient entweder ein Visir nach von Hefner-
eck oder eine optische Vorrichtung nach Krüss. Es können
ampe beide Flammenmesser beigegeben werden, jedoch dürfen
icht beide auf demselben Ring befestigt sein. Das Visir *K* be-
us zwei in einander geschobenen Rohrstücken mit horizontaler
die Achse des Dochtröhrchens hindurch gehender Achse. Das
Rohrstück ist der Länge nach durchschnitten und trägt ein hori-
liegendes blankes Stahlblättchen *q* von 0,2 Millim. Dicke mit
echtwinkligen Ausschnitt. Die untere Ebene des Stahlblättchens
Millim. über dem oberen Rande des Dochtrohres liegen. Die
e Vorrichtung besteht aus einem etwa 30 Millim. langen Rohr-
lessen Achse ebenfalls horizontal liegt und durch die Achse des
hres hindurchgeht. Das Rohrstück ist auf der dem Dochtrohr
ndten Seite durch ein kleines Objectiv von etwa 15 Millim.
eite geschlossen, auf der entgegengesetzten Seite durch eine
Scheibe, welche von feinem Korn sein und dem Objectiv ihre
eite zuwenden soll. Die letztere trägt in ihrer Mitte eine hori-
schwarze Marke von nicht mehr als 0,2 Millim. Dicke. Das
das Objectiv entworfene Bild der oberen Kante dieser Marke soll
40 Millim. über der Mitte des oberen Dochtrohrrandes liegen.
heil des Flammenmessers darf abschraubbar oder drehbar sein.
dabei Befestigungsschrauben zur Verwendung kommen, sollen
öpfe um die Schnitttiefe abgefeilt sein. Die Lehre dient zur
e der richtigen Stellung des oberen Randes des Dochtrohres
derjenigen des Flammenmessers. Wenn sie über das Dochtrohr
en ist, so dass sie auf der Decke des Kopfes *B* fest aufsteht, so
m Hindurchblicken durch den in etwa halber Höhe der Lehre be-
en Schlitz zwischen dem oberen Rande des Dochtrohres und der
talen Decke des inneren Hohlraumes der Lehre eine feine,
r als 0,1 Millim. breite Lichtlinie sichtbar sein, ausserdem muss
neide oben an der Lehre bei Benutzung des Visirs in der Ebene
teren Fläche des Stahlblättchens liegen. Bei Benutzung des
en Flammenmessers muss die Schneide der Lehre in der oberen
der Marke des Flammenmessers abgebildet werden. Der Abstand
en dem oberen Dochtrohrrande und der Schneide der Lehre muss
genau 40 Millim. betragen. Der obere Theil der Lehre hat einen
nesser von etwas weniger als 8 Millim. Er muss sich leicht in
chtrohr hineinschieben lassen und dient zur Herausnahme des
en, falls dessen Reinigung nöthig ist. Die Lehre ist aus Messing

und zwar aus einem Stück herzustellen. Sämmtliche Metalltheile der Lampe ausser dem Dochtrohr und dem Stahlblättchen des Visirs sind mattschwarz zu beizen.

Gebrauchsanweisung. Der Docht. Die Beschaffenheit des Dochtes ist im Allgemeinen auf die Lichtstärke nicht von Einfluss. Es ist nur darauf zu achten, dass er das Dochtrohr einerseits völlig ausfüllt, andererseits nicht zu fest in dasselbe eingepresst ist. Man benutzt daher am einfachsten eine genügende Anzahl zusammengelegter dicker Baumwollfäden. Da derartige lose Dochte aber von nicht sorgfältig gearbeiteten Triebwerken bisweilen mangelhaft verschoben werden, ausserdem im Innern des Gefässes leicht Schlingen bilden und sich dann in den Zahnrädern und Walzen des Triebwerkes festsetzen, so sind häufig umsponnene Dochte in Gebrauch genommen worden. Gegen die Benutzung derselben ist nichts einzuwenden, so lange sie die oben angegebene Bedingung einhalten, das Dochtrohr voll auszufüllen, ohne darin allzusehr eingepresst zu sein.

Das Amylacetat. Bei der Beschaffung des Amylacetats für die Hefnerlampe muss mit Vorsicht zu Werke gegangen werden, da das im Handel befindliche Material häufig Beimischungen enthält, welche es für photometrische Zwecke unbrauchbar machen. Es ist daher nothwendig, das Amylacetat aus einer zuverlässigen Handlung zu beziehen und bei dem Ankauf anzugeben, dass es für photometrische Zwecke benutzt werden soll.

Um den Bezug brauchbaren Amylacetats zu erleichtern, hat es der „Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern“ übernommen, geeignetes Amylacetat in genügender Menge zu beschaffen, es auf seine Brauchbarkeit zu untersuchen und durch seine Geschäftsstelle in Karlsruhe in plombirten Flaschen (von 1 Liter Inhalt an) abzugeben.

Will man von dieser Gelegenheit, geprüftes Amylacetat zu beziehen, keinen Gebrauch machen, so ist anzurathen, den anderweitig bezogenen Brennstoff zunächst auf seine Brauchbarkeit zu untersuchen. Am besten bedient man sich dazu der folgenden, grösstentheils von Herrn Dr. Bannow angegebenen Proben. Amylacetat ist danach für Lichtmessungen verwendbar, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Das specifische Gewicht muss 0,872 bis 0,876 bei 15° betragen.
2. Bei der Destillation (in Glaskolben) müssen zwischen 137° und 143° wenigstens $^9/_{10}$ der Menge des Amylacetats übergehen.
3. Das Amylacetat darf blaues Lackmuspapier nicht stark roth färben.
4. Wird zu dem Amylacetat ein gleiches Volumen Benzin oder Schwefelkohlenstoff gegeben, so sollen sich beide Stoffe ohne Trübung mischen.
5. Schüttelt man in einem graduirten Cylinder 1 Kubikcentim. Amylacetat mit 10 Kubikcentim. Alkohol von 90 Proc. (Tralles) und 10 Kubikcentim. Wasser, so soll eine klare Lösung erfolgen.
6. Ein Tropfen Amylacetat soll auf weissem Filtrirpapier verdunsten, ohne einen bleibenden Fettfleck zu hinterlassen.

Das Amylacetat ist gut verkorkt am besten im Dunkeln aufzubewahren.

Behandlung der Lampe. Vor der Messung. Nachdem die Lampe mit Amylacetat gefüllt und der Docht eingezogen ist, wartet man, bis der letztere vollständig durchfeuchtet ist. Man überzeugt sich, dass das Triebwerk den Docht gut auf- und niederbewegt, ohne das Dochtrohr mitzuverschieben. Sodann wird der Docht ein wenig aus dem Rohre herausgeschraubt und das den Rand des Dochtrohres überragende Stück mit einer scharfen Scheere möglichst glatt abgeschnitten. Hierauf untersucht man mit Hilfe der beigegebenen Lehre die richtige Stellung des oberen Dochtrohrrandes, sowie des Flammenmessers, wobei die folgenden Bedingungen erfüllt sein müssen:

Wenn man die Lehre über das Dochtrohr geschoben hat, so dass sie auf dem das Triebwerk tragenden Kopf fest aufsteht, und wenn man dann durch den

in ungefähr halber Höhe befindlichen Schlitz gegen einen gleichmässig hellen Hintergrund (Himmel, beleuchtetes weisses Papier) hindurch sieht, so soll zwischen dem oberen Rande des Dochtrohres und der Decke des inneren Hohlraumes der Lehre eine feine, weniger als 0,1 Millim. breite Lichtlinie sichtbar sein. Die Schneide der Lehre muss bei Benutzung des Visirs in der Ebene der unteren Fläche des Stahlblättchens liegen; bei Benutzung des optischen Flammenmessers muss die Schneide der Lehre in der oberen Kante der Marke des Flammenmessers scharf abgebildet werden.

Die neben dem Dochtrohre befindlichen Löcher dürfen nicht verstopft sein.

Mit der Messung soll frühestens 10 Minuten nach dem Anzünden begonnen werden. Die Temperatur des Beobachtungsraumes soll zwischen 15° und 20° liegen.

Während der Messung. Die Lampe soll sich während der Messung auf einem horizontalen Tischchen an einem erschütterungsfreien Platze und in reiner zugfreier Luft befinden. Verunreinigung der Luft, namentlich durch Kohlensäure (durch Brennen von offenen Flammen, Athmen mehrerer Personen), verringert die Leuchtkraft der Hefnerlampe erheblich. Der Photometerraum muss daher vor jeder Messung sorgfältig gelüftet werden. In sehr kleinen Räumen, z. B. ringsum geschlossenen photometrischen Apparaten, darf die Hefnerlampe nicht benutzt werden. Zugluft beeinträchtigt in hohem Grade das ruhige Brennen der Flamme und macht ein hinreichend genaues Einstellen der richtigen Flammenhöhe unmöglich.

Als Lichtmaass dient die Leuchtkraft der Hefnerlampe in horizontaler Richtung bei einer Flammenhöhe von 40 Millim. vom oberen Rande des Dochtrohres aus gemessen (Hefnerlicht). Die letztere wird mit Hülfe der beigegebenen Flammenmesser eingestellt, und zwar gilt bei Benutzung des Hefner'schen Visirs folgende von Herrn v. Hefner-Alteneck gegebene Vorschrift:

Der helle Kern der Lampe soll, wenn man durch die Flamme hindurch nach dem Visir blickt, von unten scheinbar an das Visir anspielen. Das schwach leuchtende Ende der Flammenspitze fällt dann nahezu mit der Dicke des Visirs zusammen; erst bei scharfem Zusehen erscheint noch ein Schimmer von Licht bis ungefähr 0,5 Millim. über dem Visir. Die von der Flamme beschienenen Kanten des Visirs sind stets blank zu halten.

Bei dem Krüss'schen Flammenmesser wird der äussere Saum der Flamme durch die matte Scheibe absorbirt; demgemäss hat man bei Benutzung desselben die Flammenhöhe so zu reguliren, dass die äusserste sichtbare Spitze des Flammenbildes die Marke auf der matten Scheibe berührt. Dabei hat der Beobachter auf die matte Scheibe in möglichst senkrechter Richtung zu blicken.

Die Einstellung der richtigen Flammenhöhe muss mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden. Man beachte, dass hier ein Fehler von 1 Millim. eine Abweichung von etwa 3 Proc. in der Lichtstärke hervorbringt.

Es ist darauf zu achten, dass die von der Flamme beschienenen Theile der Lampe (ausser dem Dochtrohr), insbesondere der Flammenmesser gut matt geschwärzt sind. Scheint dies nicht in genügendem Maasse der Fall zu sein, so thut man gut, zwischen der Flamme und dem Photometerschirm nahe der Lampe einen mit Ausschnitt versehenen schwarzen Schirm anzubringen, der die Reflexe abblendet. Man hat indessen dabei Sorge zu tragen, dass nicht gleichzeitig Theile der Flamme abgeblendet werden.

Nach der Messung. Während des Brennens bildet sich am Rande des Dochtrohres ein brauner, dickflüssiger Rückstand. Derselbe ist möglichst oft, jedenfalls stets nach Benutzung der Lampe, so lange dieselbe noch heiss ist, durch Abwischen zu entfernen. Soll die Lampe für längere Zeit nicht wieder benutzt werden, so ist das Amylacetat sowie der Docht daraus zu entfernen und die Lampe gründlich zu säubern. Ist es dabei nöthig, das Dochtrohr herauszunehmen, so soll dies unter Zuhilfenahme des oberen Theiles der Lehre geschehen.

Für Lichtmessungen empfiehlt N. Teclu[1]) das Radiometer, da seiner Ansicht nach die Geschwindigkeit der Umdrehung des Schaufelrades im graden Verhältniss steht zu den Lichtstärken.

Leuchtkraftbestimmung. Nach L. Simonoff (D. R. P. Nr. 66208) druckt man schwarze Schriftzeichen, Figuren u. s. w. auf verschiedene Blätter, von denen das erste rein weiss ist, das folgende einen schwachen grauen Aufdruck hat, das hierauf folgende mit einem zweimaligen Aufdruck desselben Farbtons versehen ist u. s. w. Man erhält auf diese Weise Tafeln mit immer dunkler werdendem Untergrund, sodass die Schriftzeichen einer derselben bei einer bestimmten Lichtstärke noch gelesen werden können, während die Zeichen der folgenden Tafel vom Auge nicht mehr unterschieden werden können. Nun kann man feststellen, wie viel Normalkerzen für jede Tafel wenigstens nöthig sind, um eine genügende Beleuchtung herbeizuführen und kann alsdann umgekehrt aus dem Umstand, dass die Schriftzeichen einer gewissen Tafel gelesen werden können, die der folgenden aber nicht, ermitteln, wieviel Normalkerzen die gerade herrschende Beleuchtung entspricht. Die beschriebenen Tafeln werden zweckmässig zu einem Buch vereint; sie können auch mit farbigen Zeichen zur Ermittelung etwaiger Farbenblindheit versehen sein.

Photometer von E. W. Lehmann[2]). Zwei rechtwinklig gleichschenklige Prismen, bei denen je eine Kathetenfläche matt geschliffen ist, sind mit den anderen Kathetenflächen auf eine planparallele Glasplatte so gekittet, dass die Prismenkanten möglichst scharf aneinander stossen.

Leuchten der Flammen. Nach V. B. Lewes[3]) geht der Abscheidung des leuchtenden Kohlenstoffes im Inneren der Flamme die Bildung von Acetylen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen voraus. Die Flamme ist am reichsten an Acetylen kurz unterhalb der hellest leuchtenden Stelle. Der Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff findet bei 1200 bis 1300° statt; die Zersetzungstemperatur liegt um so höher, je ärmer an Acetylen das Gas ist. Daher erklärt sich die entleuchtende Wirkung der Abkühlung und der Zumischung indifferenter Gase. (Vgl. J. 1892. 85.)

Kerzenhalter von J. Zanker (D. R. P. Nr. 65339), — C. W. Stahl (D. R. P. Nr. 67603), — L. Albon (D. R. P. Nr. 66344).

Erdöllampen von F. Th. Vine (D. R. P. Nr. 65794), — C. Melhardt (D. R. P. Nr. 66347), — Schwintzer & Gräff (D. R. P. Nr. 66248), — K. Vrey (D. R. P. Nr. 67411), — H. Schneider (D. R. P. Nr. 67578).

Lampencylinder zum Tragen des Lichtschirmes von P. Gary (D. R. P. Nr. 69108), — Dochtputzer von F. Deimel (D. R. P. Nr. 69105).

1) Journ. f. prakt. Chemie 47 S. 568.
2) Elektrotechn. Zeitschrift 1893 S. *407.
3) Chemic. News 66 S. 99.

Lampenanzündvorrichtung von L. Lipstein (D. R. P. Nr. 65855), — R. Reimann (D. R. P. Nr. 65125), — W. J. Eastman (D. R. P. Nr. 68427).

Lampenauslöschvorrichtung von J. B. Dowdall (D. R. P. Nr. 65101), R. Ditmar (D. R. P. Nr. 67414), — F. Dietzelt (D. R. P. Nr. 67881).

Erdölgaslampe von S. Jarecki (D. R. P. Nr. 67826). — Regenerativ-Erdöllampe von J. Schülke (D. R. P. Nr. 66331).

Solaröllampen. Nach Lissenko[1]) gewinnt die Gesellschaft Gebr. Nobel aus Baku-Erdöl Solaröl, welches seither unbenutzt gelassen, in den Naphtarückständen (Masut) als Heizmaterial verbrannt wird. Anfänglich glaubte man, eine Reinigung mit rauchender Schwefelsäure werde die Solaröle möglicher Weise so verändern, dass sie in gewöhnlichen Kerosinlampen befriedigend brennen würden. Versuche zeigten indessen, dass bei Reinigung durch rauchende Schwefelsäure die Solaröle zwar hellfarbiger erhalten werden, ferner ihr specifisches Gewicht sich etwas (um 2 bis 3 Tausendstel) verringert, dass aber auch ihre Viscosität und folglich ihre Fähigkeit, vom Dochte aufgesaugt zu werden, unverändert bleibt. Demzufolge wurde bei den photometrischen Untersuchungen sowohl der mit gewöhnlicher, als auch mit rauchender Schwefelsäure gereinigten Solaröle kein besonderer Unterschied constatirt. Eine Folge dieser Resultate war die Aufgabe der Absicht, die Reinigung der Solaröle mit rauchender Schwefelsäure vorzunehmen und das hierzu erforderliche Schwefelsäureanhydrid in Baku herzustellen. Die Versuche zeigten, dass bei sorgfältiger Destillation man auch bei Reinigung mit den gewöhnlichen Reagentien (d. h. mit Schwefelsäure von 94 bis 96 Proc. Monohydrat und Aetzlaugen von 7 bis 8 Proc.) ein Solaröl sehr hoher Güte gewinnen kann, mit einem specifischen Gewicht von 0,866 und einem Entflammungspunkte von 121,1°. In Folge dessen schloss die Gesellschaft Gebr. Nobel dieses Oel in die Zahl der übrigen Produkte ihres Betriebes ein. Gegenwärtig gewinnt diese Gesellschaft zwei Sorten Solaröl: 1) leichtes Solaröl mit einem specifischen Gewicht von 0,855 und einem Entflammungspunkt bei 100°. Dieses Oel liefert bei der fractionirten Destillation:

| | | |
|---|---|---|
| bis 250° | 22,1 Proc. | 0,8432 spec. Gew. |
| von 250° bis 275° | 38,4 „ | 0,8524 „ „ |
| „ 275° „ 300° | 33,2 „ | 0,8612 „ „ |
| über 300° | 6,0 „ | — |

2) schweres Solaröl mit einem specifischen Gewicht von 0,866 und einem Entflammungspunkte bei 121,1°; dasselbe beginnt bei 280° zu sieden und ergibt bei der Destillation 40,37 Proc. bis 300° übergehende Produkte. Da das erste, d. h. das leichte Solaröl viele Bestandtheile mit

1) Dingl. 287 S. 280.

dem Kerosin gemein hat, so waren auch die mit demselben angestellten Brennversuche in Lampen von keinem wesentlichen Interesse. Es wurde nur festgestellt, dass dasselbe in einigen Kerosinlampen befriedigend brannte. Die nachstehend mitgetheilten Versuche beziehen sich deshalb alle auf schweres Solaröl von 0,866 spec. Gew. — Versuche über das Aufsteigen des Oeles im Docht ergeben 1) Die Schnelligkeit des Aufstieges von Solaröl ist sowohl bei einem dicken, wie bei einem dünnen Docht die gleiche; dasselbe gilt für Kerosin. 2) Die Schnelligkeit des Aufstieges im Docht ist beim Kerosin von 0,825 spec. Gew. eine bedeutend grössere als beim Solaröl von 0,866 spec. Gew. und übertrifft die letztere um fast 4,5mal. Diese Schlussfolgerung ist besonders in die Augen fallend, wenn man die Veränderung des Aufstieges sowohl von Kerosin, als von Solaröl graphisch darstellt; die beiden dabei erhaltenen Curven steigen regelmässig an, die eine erreicht aber bei einem Aufstieg von 15 Centim. die Theilung, welche 2000 Sekunden entspricht, während die andere in einer Höhe von etwa 500 Sekunden endigt. — Man nahm anfangs an, dass die Schnelligkeit des Aufstieges irgend eines Naphtaproduktes bloss eine Funktion seines specifischen Gewichtes sei und von der Beschaffenheit des Dochtes, wenn er nur richtig gereinigt und gut getrocknet ist, durchaus unabhängig sei. Versuche bestätigen dies aber nicht, weisen vielmehr darauf hin, dass die Schnelligkeit des Aufstieges auch vom Docht selbst beeinflusst wird. Von Einfluss ist ferner die Temperatur des Oeles. — Nach den Versuchen wird Solaröl in einer Lampe stets gut brennen, wenn man sie so construirt, dass die Flamme in der Zeiteinheit nicht weniger Oel zugeführt erhält, als sie verbrennen kann. Jegliche Vorrichtung zur Verstärkung des Luftzuflusses erscheint überflüssig und diese Ansicht wird gestützt durch die Arbeit Fischer's (J. 1883. 1232), welcher zeigt, dass die im Glascylinder sich entwickelnden Gase bei wohl construirten Lampen auf 1 Th. Kohlensäure 2, ja sogar 4 Th. Sauerstoff enthalten. Es strömt somit in den Kerosinlampen mehr Luft zu, als zum Verbrennen von Kerosin nöthig ist. — Der Versuch hat gezeigt, dass, sobald die Bedingungen für den Oelzufluss zur Flamme erfüllt sind, alle Kerosinbrenner beim Verbrennen von Solaröl eine Flamme geben, die nicht schlechter ist, als wenn Kerosin gebrannt wird. Die annähernde Berechnung zeigt, dass bei doppelter Menge der zuströmenden Luft, gegen das theoretische, die Flamme des Solaröles eine Temperatur von etwa 1200° hat, welche ausreichend ist, um Kohlentheilchen in der Flamme fast bis zur Weissglühhitze zu erhitzen. Es hängt somit lediglich von der Geschicklichkeit des Lampenfabrikanten ab, der Flamme des Solaröles einen sehr grossen Grad von Helligkeit zu verleihen und er kann sich dazu derselben Mittel bedienen, wie Einschnüren des Glascylinders, entsprechende Höhe desselben, Brennscheiben u. s. w., welche auch bei den Kerosinlampen Verwendung finden.

Erwärmung der Lampen beim Brennen, Abnahme der Leuchtkraft, Aenderung des specifischen Gewichtes des Mineralöles

beim Brennen untersuchte D. R. Steuart[1]). Alle Angaben sind in den abscheulichen engl. Maassen, °F u. s. w. gemacht.

Gasbeleuchtung. H. L. Greville[2]) erinnert an die Löslichkeit von Leuchtgasbestandtheilen in Wasser der Gasmesser, was besonders bei Lichtmessungen zu beachten ist. — J. Macadam[3]) bestätigt den Einfluss des Gasdruckes auf die Leuchtkraft des Gases.

Schutzvorrichtung für Membran-Gasdruckregler von Suckow & Cp. (D. R. P. Nr. 71 149).

Zündvorrichtung für Gaslampen von Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 62 045).

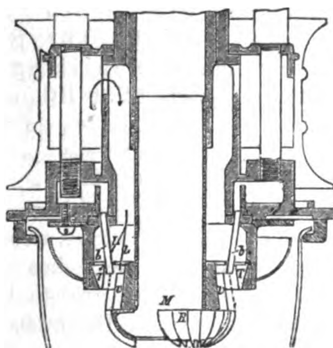
Vorrichtung zum Anzünden und Auslöschen von Gasflammen mittels Elektricität von A. Silbermann (D. R. P. Nr. 67 172) und G. Görldt (D. R. P. Nr. 66 732). — Die Vorrichtung zum selbstthätigen Oeffnen und Schliessen eines Gashahnes von C. Gassner (D. R. P. Nr. 67 591) wird durch Elektromagnete bethätigt; — die Löschvorrichtung von M. Schlewinsky (D. R. P. Nr. 68 597) durch ein Uhrwerk.

Brenner mit innerem Ersatzbrenner der Lamp Manufacturing Comp. (D. R. P. Nr. 71 166). Der Hauptbrenner umhüllt einen am Gasrohrende angeordneten Ersatzbrenner, welcher durch seitliche Durchlochungen den Hauptbrenner speist, nach Beseitigung des letzteren aber als selbständiger Brenner mit seitlicher Flamme dient.

Gaslampe mit Zugglas von P. Gary (D. R. P. Nr. 69 474). — Der Sparbrenner von F. Fritz (D. R. P. Nr. 67 745) ist ein Specksteinschnittbrenner.

Mehrflammiger Brenner für Gaslaternen von H. v. Corswant (D. R. P. Nr. 67 592). — Vorrichtung zum Oeffnen einer Gaslaterne von R. Flosky (D. R. P. Nr. 66 723). — Laternenanzünder von C. Blumhardt (D. R. P. Nr. 65 944).

Fig. 40.



Regenerativ-Gaslampe von A. Schneemann (D. R. P. Nr. 65 924). Um einen ruhigen Austritt des Gases und eine innige Vermischung des letzteren mit der Luft zu bewirken, wird die stark vorgewärmte Verbrennungsluft *L* (Fig. 40) unter Vermittelung von Leitschaufeln *T* und *V*, welche die Luft in tangentialer Richtung zur Flamme führen, schraubenförmig bezw. geneigt zur Achse der Brennerröhrchen *b* um einen mit schrauben-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1892 S. 885.
2) Journ. of Gaslight. 1893; Gastechn. 21 S. 28.
3) Gastechn. 20 S. 250.

förmig gestellten Führungsrippen *R* versehenen halbkugelförmigen Brennereinsatz *M* geleitet.

Gasglühlicht. Glühkörper für Gasglühlicht von L. Haitinger (D. R. P. Nr. 66117). Ein moleculares Gemisch von Thonerde und Chromoxyd gibt beim Erhitzen eine rosarothe Doppelverbindung von Aluminiumchromoxyd, die bei anhaltendem Glühen mit intensivem röthlich-gelben Licht leuchtet. Die entsprechende Aluminiummanganoxydverbindung, die chamoisfarbig ist, strahlt beim Erhitzen etwas schwächeres, aber gelblicheres Licht als die Chromverbindung aus. Beide Körper sollen als Glühkörper für Gasglühlicht Verwendung finden.

Um Glühkörper für Gasglühlicht, bestehend aus den Oxyden des Magnesiums, Calciums, Berylliums und Zirconiums, einzeln oder mehrere im Gemisch, feuerbeständiger zu machen, versieht O. B. Fahnehjelm (D. R. P. Nr. 62020) dieselben mit einem aus den Oxyden der Schwermetalle, Chrom, Wolfram, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer, hergestellten Ueberzuge, oder mit einem aus den Oxyden der Schwermetalle, Chrom, Wolfram, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer, in Verbindung mit den Oxyden von Zirconium, Beryllium, Lanthan, Yttrium, Erbium und Thorium hergestellten Ueberzuge, wobei in jedem Falle ein oder mehrere Oxyde der ersten Gruppe je in Verbindung mit einem oder mehreren Oxyden der zweiten Gruppe angewendet werden können.

Schutzvorrichtung für Glühkörper von Ch. Reithmann (D. R. P. Nr. 69989). Eine aus zwei oder mehreren Flügeln bestehende Schutzhülse, welche den Brennerkopf umgibt, umfasst das untere Ende des Glühkörpers und sichert diesen vor Bewegung.

Das Auer'sche Gasglühlicht lobt Renk in einem Gutachten überschwänglich; in der Veröffentlichung [1]) ist die unrichtige Angabe des Originales der Kosten eines Glühkörpers (20 Pf.) fortgelassen. (Vgl. J. 1892. 90.)

Gasglühlicht für Strassenbeleuchtung wird von Krüger und E. Schilling [2]) besprochen. Der Glühkörper einer Laterne gab wagrecht 39 Hfl., unter verschiedenen Winkeln:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 30° | 35,3 Hfl. | 60° | 13,1 Hfl. |
| 40° | 29,4 „ | 70° | 15,0 „ |
| 50° | 23,7 „ | 80° | 10,3 „ |
| 55° | 22,1 „ | 90° | 13,7 „ |

Die Leuchtkraft des Auerbrenners nimmt gegen die Verticale hin wesentlich ab. Es liegt dies in der Eigenart des Brenners, dass er in der Horizontalen die grösste Leuchtkraft besitzt. Für die Strassenbeleuchtung ist diese Eigenschaft günstig, denn sie erhöht die Gleichmässigkeit der Beleuchtung. Berechnet man die Helligkeit in Meter-

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 321.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 605 u. 609.

kerzen, welche eine im Strassenniveau gelegene Fläche an den Fusspunkten der betr. Strahlen senkrecht zu denselben gestellt erhält, so ergibt sich bei obigem Auerbrenner im Vergleich zu einer gewöhnlichen Laterne:

| Auerbrenner | | gew. Laterne |
|---|---|---|
| 30° | 0,86 | 0,35 Meterkerzen |
| 40° | 1,19 | 0,58 „ |
| 50° | 1,36 | 0,74 „ |
| 70° | 1,29 | 1,1 „ |
| 80° | 0,89 | 0,9 „ |

Glühlichtbeleuchtung. H. L. Greville will beobachtet haben, dass Leuchtgas, dem das Benzol durch Mineralöl entzogen ist, für Gasglühlicht dieselbe Lichtmenge entwickelt, als das ursprüngliche (?).

Verunreinigung der Zimmerluft durch Salpetrigsäure bei Gasbeleuchtung. Nach A. v. Bibra[1]) bilden sich bei der Verbrennung von 1 Kubikm. Leuchtgas 68 bis 245 Milligrm. Salpetrigsäure. Er hält diese Salpetrigsäure für den besonders schädlichen Bestandtheil der Verbrennungsprodukte des Leuchtgases und für denkbar, dass die Reizung der Lungenschleimhaut durch diese Säure ein Glied in der Kette der prädisponirenden Momente für die Ansiedlung von Mikroorganismen bilde. Es scheint ihm ferner möglich, dass mit der durch die Salpetrigsäure veranlassten Methämoglobinbildung eine Minderung der Widerstandskraft des Blutes gegen dieselben Elemente Hand in Hand gehe. (Offenbar gewaltig übertrieben!)

Luftverunreinigung durch Gasbeleuchtung. Nach V. B. Lewes[2]) bildet sich beim Verbrennen von Leuchtgas nur Schwefligsäure, aus welcher Schwefelsäure erst unter Mitwirkung durch, an kühle Gegenstände niedergeschlagenes, Wasser entsteht. Feuchte Luft vermindert die Leuchtkraft des Gases.

Grubenlampe von A. Bomal (D. R. P. Nr. 65943), — C. Wolf (D. R. P. Nr. 69118), — A. Höing (D. R. P. Nr. 69313), — H. Hübner (D. R. P. Nr. 66332 u. 69365).

Deckenlampe für Eisenbahnwagen von W. Wolfner (D. R. P. Nr. 67407), — H. Siewers (D. R. P. Nr. 68040).

Lampe für zerstäubten Brennstoff von G. Rose (D. R. P. Nr. 63000).

Beleuchtungsvorrichtung mit Glas- oder Wasserstrahlsystemen von A. Engelsmann jr. (D. R. P. Nr. 66310).

Elektrische Beleuchtung. Ueber Lichtabnahme und Kraftverbrauch von Glühlampen wurden von Siemens & Halske[3]) Versuche gemacht. Die Endzahlen der verschiedenen Rub-

1) Archiv f. Hygiene 15 S. 216.
2) Gasworld 19 S. 38.
3) Elektrotechn. Zeitschrift 1893 S. 325.

riken nachstehender Tabelle geben in der Stundenkolonne die durchschnittliche Lebensdauer der verschiedenen Lampengattungen an.

| Brennstunden | 1,5 Watt | | 2,0 Watt | | 2,5 Watt | | 3,0 Watt | | 3,5 Watt | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kerzen | Watt | Kerzen | Watt | Kerzen | Watt | Kerzen | Watt | Kerzen | Watt |
| 0 | 16 | 1,50 | 16 | 2,00 | 16 | 2,51 | 16 | 3,00 | 16 | 3,50 |
| 10 | 10,2 | 2,36 | 15,3 | 2,09 | — | — | — | — | — | — |
| 20 | 7,8 | 2,81 | 13,5 | 2,38 | 15,8 | 2,53 | — | — | — | — |
| 30 | 5,7 | 3,56 | 12,5 | 2,52 | — | — | — | — | — | — |
| 40 | 5,5 | 3,70 | 12,1 | 2,67 | 15,7 | 2,54 | — | — | — | — |
| 50 | — | — | 11,9 | 2,62 | — | — | 16 | 3,00 | 16 | 3,50 |
| 60 | — | — | 11,2 | 2,72 | 15,7 | 2,55 | — | — | — | — |
| 70 | — | — | 10,7 | 2,85 | — | — | — | — | — | — |
| 80 | — | — | 9,7 | 3,06 | 14,8 | 2,67 | — | — | — | — |
| 90 | — | — | 8,1 | 3,58 | — | — | — | — | — | — |
| 100 | — | — | 7,8 | 3,70 | 14,0 | 2,82 | 16 | 3,00 | 16 | 3,50 |
| 150 | — | — | 5,9 | 4,68 | — | — | 16 | 3,00 | 16 | 3,50 |
| 200 | — | — | 5,2 | 5,24 | 9,1 | 4,13 | 15,6 | 3,10 | 16 | 3,50 |
| 300 | — | — | — | — | 7,3 | 5,02 | 13,2 | 3,56 | 15,4 | 3,62 |
| 400 | — | — | — | — | 6,7 | 5,41 | 12,2 | 3,79 | 14,9 | 3,73 |
| 450 | — | — | — | — | 6,6 | 5,47 | 11,7 | 3,93 | 14,7 | 3,79 |
| 500 | — | — | — | — | — | — | 11,4 | 4,05 | 14,5 | 3,82 |
| 600 | — | — | — | — | — | — | 10,4 | 4,36 | 13,7 | 4,02 |
| 700 | — | — | — | — | — | — | 9,8 | 4,61 | 13,4 | 4,09 |
| 800 | — | — | — | — | — | — | 9,2 | 4,70 | 13,3 | 4,11 |
| 900 | — | — | — | — | — | — | 9,0 | 4,94 | 13,1 | 4,16 |
| 1000 | — | — | — | — | — | — | 8,4 | 5,27 | 12,5 | 4,32 |

Aus den Versuchen erhellt, dass die Verwendbarkeit von Glühlampen niedrigen Kraftverbrauchs, entgegen vielverbreiteter Annahme, eine sehr beschränkte ist und für Beleuchtungszwecke im Allgemeinen nur Glühlampen von 3 bis $3^1/_2$ Watt für die Normalkerze zu empfehlen sind.

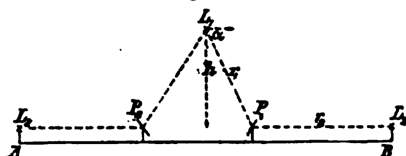
Kleine Bogenlampen und Gasglühlicht vergleicht C. Heim[1]). Darnach stellen sich erstere für die gleiche Lichtmenge theurer als letzteres. Gasglühlicht gab:

| Winkel mit der Horizontalen | Stündlicher Gasverbrauch für 1 Kerzenstärke Liter | Lichtstärke bei 83 Liter Gasverbrauch für 1 Stunde N.-K. |
|---|---|---|
| 0° | 1,72 | 48,3 |
| 25 | 2,14 | 38,8 |
| 45 | 3,60 | 23,1 |
| 60 | 5,78 | 14,3 |

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1893 S. 197 u. 228.

Elektrisches Bogenlicht und Gasglühlicht vergleicht W. Wedding[1]). Es sei $L_1$ (Fig. 41) die zu prüfende Lichtquelle. Auf der Photometerbank $AB$ stehen in der Höhe der beiden Winkel-Photometer $P_1$ und $P_2$ zwei Glühlampen $L_2$, welche von einer besonderen Batterie gespeist werden. Nachdem die beiden Glühlampen auf gleiche Helligkeit gebracht sind und ihre Lichtstärke mit der Amylacetatlampe in Hefnerlicht bestimmt ist, wird die Lichtquelle $L_1$ in Betrieb gesetzt. Ist die Lampe genügend eingebrannt, so wird die Höhe $h$ über der Achse der Photometer durch Aufziehen der Lampe so geändert, dass etwa von 10° zu 10° die Lichtstärke bestimmt wird. Unter Umständen kann auch die Stellung der Vergleichslampen in $A$ und $B$ geändert werden. Die Messung in der Lothrechten geschieht dadurch, dass das eine Winkelphotometer gerade unter $L_1$ gestellt und so gedreht wird, dass die einfallenden Strahlen einen Winkel von 45° mit der Papierebene bilden; die zugehörige Vergleichslampe wird so lange verschoben, bis die Einstellung im Photometer erfolgt ist. Für jeden Winkel werden zu gleicher Zeit in derselben Ebene nach rechts und links je 5 bis 10 Einstellungen gemacht. Aus der Figur folgt, dass: $L_1 = \frac{r_1^2}{r_2^2} L_2$ ist, wenn die Incidenzwinkel bei der Einstellung des Photometers gleich sind. Es erfolgt auf diese Weise die Untersuchung der Lichtvertheilung von der Horizontalen bis zur Lothrechten in zwei gegenüberliegenden Quadranten in etwa 30 Minuten. Um die Lichtvertheilung über der Lothrechten zu messen, wird die Lampe nach unten gesenkt, indem der mittlere Theil der Photometerbank abgebaut wird. — Bei der Untersuchung von Bogenlampen werden die Kohlen zunächst möglichst gut eingestellt und die Lampe wird eingebrannt, bis eine gleichförmige Erwärmung eingetreten ist. Die Ablesungen werden nur bei der vorgeschriebenen Stromstärke und Spannung gemacht. — Zwei Bogenlampen, die eine von der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft und die andere von der Firma Siemens & Halske, sind bei 1,5 bis 3 Amp. untersucht worden. Die Lampe der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft besitzt eine kleine Opalkugel, welche bei dem Abbrennen der Kohlen gleichzeitig sinkt, so dass der Lichtbogen stets im Mittelpunkte der Kugel bleibt. Diese und das untere Gestell der Lampe sind von einer grösseren, durchsichtigen, birnenförmigen Glasglocke umgeben. Die Lampe von Siemens & Halske besitzt nur eine Glocke aus Ueberfangglas von annähernd derselben Form und Grösse, wie die durchsichtige Glocke der ersten Lampe. Beide Lampen haben einen

Fig. 41.



1) Elektrotechn. Zeitschrift 1893 S. 310.

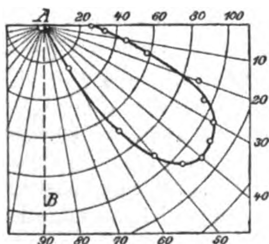
Nebenschluss von etwa 500 $\Omega$, so dass der Energieverbrauch im Nebenschluss bei den obigen Stromstärken ungefähr 2 Watt beträgt. In der Tabelle ist für die eine Lampe eine Beobachtungsreihe angegeben. $\alpha$ bezeichnet den Winkel der Lichtstrahlen gegen die Horizontale nach rechts und links für die gleichzeitig aufgenommenen Werthe $L$ in Hefnerlicht.

Bogenlampe der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft bei 2 A und 32,1 V ohne Glocken (Dochtkohle 9 Millim., Homogenkohle 6 Millim.)

| $\alpha_l$ | $L_l$ | $\alpha_r$ | $L_r$ | $\alpha$ | $L$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 8,7 | 0,0 | 38,9 | 0 | 23,8 |
| 13,1 | 22,7 | 10,4 | 75,0 | 5 | 33,0 |
| 21,1 | 71,2 | 20,1 | 98,0 | 10 | 45,5 |
| 30,3 | 100,0 | 29,9 | 109,6 | 15 | 57,5 |
| 39,7 | 116,3 | 40,3 | 104,5 | 20 | 87,5 |
| 46,7 | 114,8 | — | — | 25 | 95,0 |
| 49,5 | 109,4 | 47,8 | 81,8 | 30 | 103,5 |
| 52,9 | 78,4 | 53,2 | 57,6 | 35 | 108,5 |
| 57,9 | 77,3 | 56,5 | 39,0 | 40 | 110,5 |
| 60,2 | 39,1 | 57,5 | 29,0 | 45 | 104,5 |
| — | — | 58,3 | 19,1 | 50 | 91,5 |
| — | — | — | — | 55 | 68,0 |
| — | — | — | — | 60 | 25,0 |
| — | — | — | — | 65 | 0,0 |

Nimmt man unter Benutzung dieser Zahlen von 5° zu 5° die Mittelwerthe der Lichtstärke nach rechts und links, so erhält man die in der letzten Reihe der Tabelle stehenden Zahlen $L$, aus denen die Curve in Fig. 42 construirt worden ist. Um die mittlere sphärische Intensität für die unter der Horizontalen entwickelte Lichtmenge zu erhalten, denken wir uns die Curve um die Lothrechte $AB$ rotirend und berechnen den Inhalt dieses Rotationskörpers. Dieser Werth gibt die gesammte unter der Horizontalen entwickelte Lichtmenge. Diese sei auf der Oberfläche einer Halbkugel mit dem Radius 1 ausgebreitet. Wir erhalten dann eine Zahl, welche wir als die mittlere sphärische Intensität bezeichnen. Es ist also:

Fig. 42.




$$i_m = V : F,$$

wenn $V$ das Volumen des Rotationskörpers oder die Lichtmenge und $F$ die Fläche bedeutet, über welche das Licht ausgebreitet werden soll. Aus den obigen Werthen erhält man für $i_m = 66$ H.-L. und da die an den Klemmen der Lampe aufgewendete Arbeit $A = 64{,}2$ Watt beträgt, so liefert 1 Watt eine mittlere Lichtstärke von 1,03 H.-L. Da indessen die Bogenlampen in der Praxis fast immer mit einer Glocke umgeben gebrannt werden, so haben die vorstehenden Zahlen verhältnissmässig wenig Werth. Untersuchen wir die Lampe mit den Glocken, so finden wir, entsprechend der vorstehenden Tabelle folgende Mittelzahlen.

| α | L | α | L |
|---|---|---|---|
| 0 | 27,5 | 50 | 41,0 |
| 5 | 29,0 | 55 | 34,0 |
| 10 | 30,5 | 60 | 29,0 |
| 15 | 32,0 | 65 | 24,0 |
| 20 | 34,5 | 70 | 20,0 |
| 25 | 36,0 | 75 | 16,0 |
| 30 | 39,0 | 80 | 13,0 |
| 35 | 41,0 | 85 | 12,0 |
| 40 | 43,5 | 90 | 10,5 |
| 45 | 44,0 | | |

Die mittlere sphärische Lichtstärke für den unteren Raum ergibt 33,0 H.-L., und da die Lampe dieselbe Energie braucht wie zuvor, erhält man für die Anwendung von 1 Watt 0,514 H.-L., mithin wird die Lichtentwickelung im unteren Theile um die Hälfte gegen früher geschwächt.

Die Lampe ist ohne und mit Glocken bei 1,5 bis 3 A untersucht worden. Die Resultate für die mittleren Lichtstärken von 5° zu 5° sind in Hefner-Licht für die verschiedenen Stromstärken ($J$) und Spannungen ($E$) in der Tabelle (S. 166) zusammengestellt. Trägt man die mittlere sphärische Intensität ($i_m$) als Function der aufgewendeten Arbeit ($A$) auf, so folgt aus der Differenz der Curven, dass die Schwächung des Lichtes 50 Proc. beträgt. Trotz des doppelten Betrages der aufgewendeten Arbeit ist die Schwächung noch die gleiche.

In derselben Weise ist auch die Lampe der Firma Siemens & Halske untersucht worden, auf welche hier verwiesen werden muss.

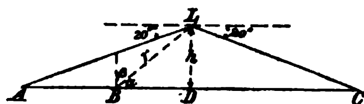
Zu einer wesentlich anderen Lichtvertheilung führt das Gasglühlicht. Ein Brenner wurde bei dem normalen Druck von 35 Millim. Wassersäule zunächst ohne Glocke in derselben Weise photometrirt wie die Bogenlampen und zwar in der ganzen verticalen Ebene.

Sobald man das Gasglühlicht mit einem Reflector oder einer Glocke versieht, tritt eine bessere Ausgleichung ein, sodass die beobachteten Werthe nicht mehr so zerstreut umherliegen. Derselbe Brenner ist untersucht worden mit einem grossen, gewölbten Schirm aus Porzellan von 30 Millim. Durchmesser mit einem weissen und einem rosa Augenschoner, einer Opalkugel, einer Tulpe mit Figuren matt geätzt, einer weissen und einer rosa Kugel matt geätzt mit Figuren. Bei sämmtlichen Glocken mit Ausnahme der matt geätzten Kugeln ergab sich keine Schwächung des Lichtes in dem unteren Raume, sondern eine erhebliche Zunahme. Das von dem glühenden Gewebe allein nach oben ausgestrahlte Licht wird in einem grossen Theile reflectirt und verstärkt die Lichtentwickelung nach unten, sodass wir hier gerade die entgegengesetzte Erscheinung haben wie bei dem Bogenlicht. Während dort eine Schwächung des Lichtes von 25 bis 50 Proc. eintrat, kann hier eine Verstärkung bis zu 42 Proc. vorkommen. Aber auch diese Zahlen eignen sich zu einem Vergleiche noch nicht. Dem Consumenten ist es wahrscheinlich ganz gleichgültig, wie gross die mittlere sphärische Intensität einer Lichtquelle ist. In den meisten Fällen wird er überhaupt

| $J$ | 1,5 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 1,5 | 1,5 | 2 | 2 | 2,5 | 2,5 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E$ | 31,8 | 32,7 | 32,1 | 34,5 | 36,2 | 31,8 | 32,7 | 32,1 | 32,8 | 34,5 | 34,7 | 36,0 |
| $A$ | 47,7 | 49,0 | 64,2 | 86,7 | 108,6 | 47,7 | 49,0 | 64,2 | 65,6 | 86,2 | 86,7 | 108,0 |
| $\alpha$ | | | | | | | | | | | | |
| 0 | 8.9 | 7,0 | 23,8 | 41,5 | 43,0 | 18,5 | 15,5 | 27,5 | 25,0 | 34,5 | 33,5 | 56,5 |
| 5 | 14,0 | 12,5 | 33,0 | 47,0 | 62,0 | 19,5 | 17,5 | 29,0 | 27,5 | 36,5 | 38,5 | 57,5 |
| 10 | 21,5 | 21,5 | 45,5 | 54,0 | 92,0 | 20,5 | 20,0 | 30,5 | 30,5 | 38,5 | 45,0 | 59,5 |
| 15 | 34,5 | 36,5 | 57,5 | 75,0 | 130,0 | 23,5 | 24,0 | 32,0 | 32,5 | 41,5 | 49,0 | 63,0 |
| 20 | 46,0 | 50,0 | 87,5 | 101,0 | 168,0 | 25,5 | 26,0 | 34,5 | 35,0 | 46,0 | 53,0 | 71,5 |
| 25 | 57,0 | 59,5 | 95,0 | 129,0 | 197,5 | 28,0 | 29,5 | 36,0 | 37,5 | 50,5 | 57,0 | 80,0 |
| 30 | 64,5 | 67,5 | 93,0 | 149,0 | 226,0 | 30,0 | 34,0 | 39,0 | 41,0 | 55,0 | 61,0 | 88,0 |
| 35 | 67,5 | 76,0 | 108,5 | 157,5 | 241,0 | 31,0 | 37,5 | 41,0 | 43,5 | 57,5 | 63,0 | 92,5 |
| 40 | 68,5 | 78,0 | 110,5 | 170,0 | 247,0 | 32,0 | 39,5 | 43,5 | 45,5 | 59,5 | 66,0 | 95,5 |
| 45 | 66,0 | 74,5 | 104,5 | 168,0 | 242,0 | 32,5 | 37,5 | 44,0 | 45,5 | 60,5 | 68,0 | 97,5 |
| 50 | 61,5 | 67,0 | 91,5 | 143,5 | 220,0 | 32,0 | 32,0 | 41,0 | 44,5 | 59,5 | 68,5 | 99,0 |
| 55 | 49,0 | 60,0 | 68,0 | 102,0 | 170,0 | 28,0 | 20,5 | 34,0 | 39,0 | 56,5 | 67,0 | 102,5 |
| 60 | 29,5 | 32,0 | 25,0 | 64,0 | 85,0 | 24,0 | 13,0 | 29,0 | 32,0 | 47,5 | 61,5 | 76,5 |
| 65 | 12,5 | 6,5 | 0,0 | 36,0 | 0,0 | 20,0 | 11,0 | 24,0 | 26,0 | 40,5 | 53,0 | 59,5 |
| 70 | 0,0 | 0,0 | — | 12,0 | — | 17,0 | 8,0 | 20,0 | 22,0 | 33,0 | 38,5 | 48,5 |
| 75 | — | — | — | 0,0 | — | 14,0 | 7,5 | 16,0 | 19,0 | 29,5 | 28,5 | 39,0 |
| 80 | — | — | — | — | — | 12,5 | 7,0 | 13,0 | 16,5 | 27,0 | 20,5 | 31,5 |
| 85 | — | — | — | — | — | 10,5 | 6,5 | 12,0 | 15,0 | 26,5 | 15,5 | 27,0 |
| 90 | — | — | — | — | — | 9,0 | 6,3 | 10,5 | 13,0 | 26,0 | 12,5 | 24,0 |
| $i_m$ | 47,7 | 44,2 | 66,0 | 104,0 | 148,0 | 25,0 | 25,0 | 33,0 | 34,6 | 47,8 | 52,0 | 74,0 |
| $i_m$ für 1 Watt | 0,85 | 0,90 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 0,52 | 0,51 | 0,51 | 0,53 | 0,55 | 0,60 | 0,68 |

nicht wissen, was die Zahl bedeutet. Für ihn ist es einzig und allein von Werth, dass der Boden des Schaufensters oder der Tisch, an dem er arbeitet, genügend beleuchtet ist. Auch wird man in den meisten Fällen auf die Beleuchtung nach oben keinen zu grossen Werth legen. Eine einigermaassen gleichförmige Beleuchtung wird selbst bei geringer Helligkeit genügen. Um so grösseres Gewicht ist der Beleuchtung nach unten beizumessen. Es wird sich stets um eine begrenzte Fläche, also auch eine begrenzte Anwendung des nach allen Seiten strahlenden Lichtes handeln. Die Lichtquelle $L$ (Fig. 43) wird die Fläche $AC$ durch den Strahlenkegel $ALC$ beleuchten. Wir wollen annehmen, dass $AC = 5{,}5$ Meter und $h = 1$ Meter ist. Dann wird von $L$ nur dasjenige Licht benutzt, welches von $20^{\circ}$ an unter der Horizontalen entwickelt wird, sodass $\sphericalangle ALC = 140^{\circ}$ ist. Die Beleuchtung $B$ irgend eines Punktes auf $AC$ z. B. in $B$ ist gegeben durch die Gleichung:

Fig. 43.




$$B = \frac{J \cos \beta}{r^2},$$

wenn $r$ die Entfernung des Lichtpunktes von der zu beleuchtenden Stelle, $J$ die Lichtstärke in dieser bestimmten Richtung und $\beta$ der Incidenzwinkel ist. Für die letzte Gleichung kann man auch schreiben

$$B = \frac{J \sin^3 \alpha}{h^2}.$$

Für diesen Fall sei $h = 1$, also $B = J \sin^3 \alpha$. Da wir nun aus den gefundenen Curven die Lichtvertheilung kennen, so können wir für jeden Punkt auf der Fläche $AC$ die Beleuchtung berechnen. Diese Zahl hat in der Praxis die grösste Bedeutung. In der Tabelle (S. 166) sind die Werthe der Beleuchtung bei einer Aufhängehöhe von 1 Meter und einer Ausnutzung des Lichtes bis $20^{\circ}$ unter der Horizontalen für die beiden Bogenlampen und das Gasglühlicht mit den verschiedenen Armaturen berechnet. Trägt man die berechneten Werthe der Beleuchtung auf den einzelnen Punkten der Linie $DA$ auf, so erhält man Curven, aus welchen ersichtlich ist, dass das Gasglühlicht für die angewendeten Armaturen anfangs ein sehr starkes Licht gibt, dass dies aber sehr schnell abfällt. Die Beleuchtungsstärke durch die Bogenlampen dagegen steigt langsam an, erreicht bei etwa 0,7 Meter Entfernung vom Mittelpunkt $D$ ihr Maximum und sinkt allmählich. Die Beleuchtung ist eine bei Weitem gleichmässigere. Und da das Auge für die scharfen Lichtunterschiede sehr empfindlich ist und ohne nach der absoluten Helligkeit zu fragen, eine weniger stark beleuchtete Stelle leicht für dunkel erklärt, so ist die gleichförmige Beleuchtung durch die Bogenlampen vorzuziehen. Die mittlere Stärke der Beleuchtung berechnet sich aus dem Volumen des Rotationskörpers, der durch Drehung der entsprechen-

den Fläche um die Ordinatenachse entsteht, dividirt durch die Grösse der beleuchteten Fläche also:

$$i_m = V:F.$$

Diese Werthe sind für die Lampe von Siemens & Halske und das Gasglühlicht in folgender Tabelle (S. 169 u. 170) unter $i_m$ berechnet. Aus denselben ist der grosse Einfluss der verschiedenen Strahlen zu erkennen. Trotz des starken Lichtes, welches das Gasglühlicht auf den mittleren Theil der beleuchteten Fläche wirft, ist die mittlere Lichtstärke geringer als die des Bogenlichtes bei Aufwendung von 94 und mehr Watt. Hier ist die Form der Lichtcurve von grösster Bedeutung. Da das Maximum der ausgestrahlten Lichtstärke nicht unter der Lampe wie bei dem Auer-Licht, sondern etwa 40° höher liegt, zieht sich die gleichförmige Beleuchtung auf eine weitere Strecke hinaus. Diese Strahlen sind aber besonders werthvoll; denn bei der Rotation der Fläche bewegen sie sich auf einem viel grösseren Radius, als die nahe der Verticalen liegenden Strahlen und wenn auch letztere an sich mehr Licht geben, so ist die Lichtmenge der weiter nach aussen liegenden Strahlen doch grösser, da sie sich auf eine grössere Fläche ausbreitet. Deshalb sind diese Strahlen von viel wesentlicherer Bedeutung für die mittlere Beleuchtungsstärke, als die wenigen Strahlen von hoher Intensität in der Mitte. — Es sind noch 5 andere Brenner auf ihre Lichtvertheilung unter der Horizontalen geprüft und ergaben einen mittleren Werth der Lichtstärke $i_m = 0,301$ H.-L. für 1 L. Da nun unser Brenner 0,390 H.-L, für 1 L gibt, so sind die sämmtlichen Werthe um 23 Proc. zu erniedrigen, um den Mittelwerth einzuführen. Wir erhalten auf diese Weise für die mittlere Lichtstärke die folgenden Werthe:

| | Mattirte Kugel | Tulpe | Schirm | Opalkugel |
|---|---|---|---|---|
| $i_m$ . . . . | 4,03 | 6,52 | 7,79 | 8,21 |
| $i_m$ für 1 L . | 0,0378 | 0,0591 | 0,0714 | 0,076 |

Bogenlampe von Siemens & Halske:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $i_m$ . . . . | 5,02 | 6,34 | 8,86 | 12,88 | 14,84 |
| $i_m$ für 1 Watt | 0,0980 | 0,0895 | 0,123 | 0,136 | 0,138 |

Da wir mit den neueren Maschinen durch Umsetzung in einer Gasmaschine und Dynamomaschine aus 1 Kubikm. Gas 1000 nutzbare Watt erzeugen können und andererseits 1 Kubikm. = 100 L ist, so können wir ohne Weiteres die für 1 L und für 1 Watt gefundenen Zahlen der Lichtstärken in Vergleich stellen. Stellt man die beiden Lampen mit 4,03 und 5,02 mittlerer Lichtstärke in Vergleich, so erzielen wir durch die indirecte Ausnutzung des Gases auf elektrischem Wege in der Bogenlampe 2,6 Mal so viel Licht, als durch die directe Umsetzung in dem Gaslicht. Vergleicht man den niedrigsten Werth bei dem Gaslicht mit dem höchsten Werth bei der kleinen Bogenlampe, so stellt sich das Verhältniss etwa 1:4 und bei dem umgekehrten Vergleich etwa 1:1,3. Indessen gilt das nur für den Anfang. Sobald das Gasglühlicht längere Zeit brennt, ist bekanntlich eine merkliche Abnahme festzustellen. Daraufhin sind die 5 Brenner untersucht und haben nach 100 Stunden

| $\alpha$ | 51,3 | 70,8 | 72,2 | 94,5 | 107,4 | 47,7 | 49,0 | 64,2 | 65,6 | 86,2 | 86,7 | 108 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 13,0 | 11,0 | 15,0 | 24,0 | 23,0 | 9,0 | 6,3 | 10,5 | 13,0 | 26,0 | 12,5 | 24,0 |
| 85 | 13,3 | 11,4 | 15,8 | 24,7 | 24,7 | 10,4 | 6,4 | 11,9 | 14,8 | 26,2 | 15,8 | 26,7 |
| 80 | 13,8 | 11,5 | 16,7 | 25,8 | 23,9 | 11,9 | 6,7 | 12,4 | 15,8 | 25,8 | 19,6 | 30,6 |
| 75 | 14,0 | 11,7 | 18,0 | 27,5 | 27,5 | 12,6 | 6,8 | 14,4 | 17,1 | 26,6 | 25,7 | 35,1 |
| 70 | 14,5 | 11,6 | 19,9 | 32,4 | 35,7 | 14,1 | 6,6 | 16,6 | 18,3 | 27,4 | 31,9 | 39,8 |
| 65 | 14,4 | 11,5 | 21,6 | 37,2 | 39,8 | 14,9 | 8,0 | 17,9 | 19,4 | 30,1 | 39,5 | 44,3 |
| 60 | 14,3 | 12,3 | 22,7 | 40,6 | 42,9 | 15,6 | 8,2 | 18,8 | 20,8 | 30,9 | 39,9 | 50,3 |
| 55 | 13,5 | 13,2 | 23,4 | 40,1 | 45,3 | 15,4 | 11,0 | 18,7 | 21,4 | 31,1 | 36,8 | 51,9 |
| 50 | 12,4 | 14,6 | 22,0 | 36,0 | 42,3 | 14,4 | 14,4 | 18,4 | 20,0 | 26,7 | 30,8 | 44,5 |
| 45 | 10,7 | 15,0 | 19,3 | 29,9 | 35,2 | 11,5 | 13,6 | 15,6 | 16,1 | 21,4 | 24,0 | 34,8 |
| 40 | 8,5 | 12,6 | 15,4 | 23,4 | 27,4 | 8,5 | 10,5 | 11,6 | 12,1 | 15,8 | 17,5 | 25,4 |
| 35 | 6,6 | 9,2 | 11,1 | 16,0 | 19,2 | 5,8 | 7,1 | 7,7 | 8,2 | 10,9 | 11,9 | 17,4 |
| 30 | 4,1 | 6,0 | 7,4 | 10,7 | 12,2 | 3,7 | 4,2 | 4,9 | 5,1 | 6,9 | 7,6 | 10,9 |
| 25 | 3,0 | 3,5 | 4,3 | 5,9 | 6,9 | 2,1 | 2,3 | 2,7 | 2,8 | 3,8 | 4,3 | 6,0 |
| 20 | 1,2 | 1,7 | 2,1 | 2,8 | 3,4 | 1,0 | 1,0 | 1,3 | 1,4 | 1,8 | 2,1 | 2,9 |
| $i_m$ | 5,0 | 6,3 | 8,9 | 12,9 | 14,9 | | | | | | | |
| $i_m$ für 1 Watt | 0,100 | 0,090 | 0,123 | 0,136 | 0,138 | | | | | | | |

**Gasglühlicht.**

| $\alpha$ | grosser gewölbter Schirm mit weissem Augenschoner Gasverbrauch 107 L. | grosser gewölbter Schirm mit rosa Augenschoner | Opalkugel Gasverbrauch 108 L. | Tulpe mit Figuren matt geätzt Gasverbrauch 110 L. | weisse Kugel mit Figuren matt geätzt Gasverbrauch 107 L. | rosa Kugel mit Figuren matt geätzt Gasverbrauch 108 L. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 121,5 | 122,0 | 100,0 | 21,0 | 11,0 | 10,0 |
| 85 | 119,2 | 118,6 | 114,7 | 24,7 | 11,9 | 10,9 |
| 80 | 81,2 | 66,9 | 117,8 | 30,6 | 11,9 | 11,9 |
| 75 | 58,1 | 48,7 | 107,2 | 39,2 | 12,6 | 12,2 |
| 70 | 46,5 | 41,5 | 91,7 | 49,8 | 14,1 | 13,7 |
| 65 | 40,9 | 37,2 | 75,9 | 52,9 | 14,1 | 14,1 |
| 60 | 36,0 | 32,5 | 59,8 | 49,0 | 14,3 | 14,6 |
| 55 | 30,8 | 27,5 | 41,8 | 40,4 | 14,6 | 13,7 |
| 50 | 24,7 | 22,5 | 27,0 | 28,8 | 13,5 | 12,8 |
| 45 | 18,9 | 17,9 | 17,3 | 16,4 | 11,7 | 11,0 |
| 40 | 14,3 | 13,5 | 11,8 | 10,6 | 9,1 | 8,9 |
| 35 | 10,4 | 9,7 | 7,9 | 6,9 | 7,0 | 7,0 |
| 30 | 7,1 | 6,5 | 5,1 | 4,3 | 4,8 | 5,0 |
| 25 | 4,3 | 4,0 | 3,1 | 2,6 | 3,1 | 3,2 |
| 20 | 2,3 | 2,1 | 1,6 | 1,7 | 1,7 | 1,8 |
| $i_m$ | 10,1 | — | 10,7 | 8,5 | 5,2 | — |
| $i_m$ für 1 L. | 0,095 | — | 0,099 | 0,077 | 0,049 | — |

unter der Horizontalen eine allmähliche Abnahme der mittleren Lichtstärke von 15 Proc. gegeben. Wir haben also noch weiter die in der vorigen Tabelle verzeichneten Werthe zu reduciren, um einen Vergleich nach einer 100-stündigen Brenndauer anzustellen. Nach 100 Stunden würde das Gasglühlicht also geben für:

| | Mattirte Kugel | Tulpe | Schirm | Opalkugel |
|---|---|---|---|---|
| $i_m$ . . . . . | 3,43 | 5,54 | 6,62 | 6,98 |
| $i_m$ für 1 L. . | 0,0322 | 0,0502 | 0,0607 | 0,0646 |

Vergleichen wir jetzt die Ausnutzung für die beiden Lichtarten mit einander, so ergibt sich für die schwächsten Lichtstärken ein Verhältniss von 1:3 zu Gunsten des Bogenlichtes. Dieses Verhältniss kann für den vorliegenden Fall sinken bis 1:2 und steigen bis 1:4.

## Zündmittel, Flammenschutz.

Maschine zum Auftragen der Reibmasse auf Zündholzschachteln von der Badischen Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 70471), — Maschine zum Bedrucken von Zündhölzern von S. Bud (D. R. P. Nr. 67204) und G. Tanner (D. R. P. Nr. 69263). — Zündholzeinlege-Maschine der Badischen Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 68974); — Maschine zum

Füllen von **Zündholzschachteln** von W. E. **Cook** (D. R. P. Nr. 66 557).

**Sicherheitszündhölzer** untersuchte B. **Schultze**[1]) auf ihre Feuergefährlichkeit; die Proben 1, 2, 7, 8, 9, 11, 13, waren schwedisches Fabrikat, die übrigen deutsches. Bei directer Erhitzung entzünden sich die Hölzchen, nachdem die Temperatur bis auf 180 bis 200° gestiegen ist. Bei der Befeuchtung der Zündmassen mit concentrirter Schwefelsäure ergab sich, dass von der einen Sorte Zündhölzchen ein jedes sich entzündete und fortbrannte, dass von zwei anderen Sorten nicht alle, aber mehr als die Hälfte sich entzündeten, und von den entzündeten nur ein Theil fortbrannte, die übrigen 15 Sorten aber gar nicht zur Entzündung gelangten. Bei ihnen bewirkte die Schwefelsäure lediglich ein schwaches Aufschäumen der Zündmasse (Entwickelung von Chlorsäure), und bei den roth und gelb gefärbten Zündmassen eine Aenderung der Farbe in weiss und hellgrün; desgleichen bei der einen violettbraunen in grau. — Beim Streichen auf feinkörnigen, ganz schwach rauhen Steinflächen von nicht zu geringer Härte, auf gerauhtem Fensterglas, auf glatt gehobeltem, hartem Holz und auf glattem, hartem Papier entzündeten sich fast sämmtliche untersuchten Sorten ganz leicht. Die vielfach auf den Schachteletiquetten vorhandene Angabe, dass die Zündhölzchen nur auf den Reibflächen der Schachteln oder auf eigens präparirten Reibflächen entzündlich seien, ist daher eine grobe Unwahrheit. Dagegen konnte durch Streichen auf höchstens 20 Centim. langen Flächen von glattem und rauhem Eisen, von Messingdrahtgewebe, von grobkörnigem, stärker rauhem Stein und solchem von sehr geringer Härte, von glattem Fensterglas und glatt gehobeltem Fichtenholz keines der untersuchten Hölzchen zur Entzündung gebracht werden. — Beim glatten kalten Eisen, als Streichfläche, verhindert möglicher Weise die hohe Wärmeleitungsfähigkeit desselben die Erhitzung der darüber hinweg gestrichenen Zündmasse bis zur Entzündungstemperatur. Rauhes Eisen, Messingdrahtgewebe, rauher, harter Stein, Glas oder Smirgelpapier greifen die darüber gestrichene, wenig harte Zündmasse sehr stark an und bewirken eine pulverförmige Abfeilung. Hier werden die durch die Reibung am stärksten sich erhitzenden Theile offenbar vom Zündholze abgerissen, noch ehe sie die Entzündungstemperatur erreichen. — Bei Benutzung zu weicher Stoffe als Reibfläche drückt sich die Zündmasse bei ihrer Darüberhinwegführung etwas in dieselbe ein, wenn sie zähe sind, wie z. B. Papier oder weiches Holz, oder reisst Theilchen von der Streichfläche ab, wenn diese spröde ist, wie z. B. der Gyps. Dies hat eine Erschwerung, eine Verlangsamung des Streichens und ferner zur Folge, dass die durch die Reibung entstehende Wärme nicht nur die äusserste Spitze der berührenden Zündmasse, sondern desgleichen die Theilchen direct erhitzt, welche neben ihr in Folge des Eindrückens oder des Eindringens die Streichfläche auch berühren. — Damit die

1) Dingl. 283 S. 274.

Hölzchen sich entzünden, genügt bei längerer Streichfläche gewöhnlich, sie schnell mit leichtem, ganz schwachem Drucke über dieselbe hinweg zu führen; bei kürzerer Streichfläche ist es häufig (nicht immer) erforderlich, den Druck zu erhöhen. Eine längere Streichfläche erleichtert daher die Entzündung; und eine kürzere wird leicht zur Ursache, dass in Folge des erhöhten Druckes eine Abbröckelung der Zündmassen von den Hölzchen erfolgt, bevor die Entzündung eingetreten ist, oder im Moment der Entzündung, in welchem Falle der entzündete Brocken abgetrennt vom Hölzchen verbrennt, und also die Entzündung auf das Hölzchen nicht übertragen kann. — Einen wie grossen Einfluss die Länge der Streichfläche ausüben kann, erweist ein Versuch auf glattem Fensterglase. Während hier bei 20 Centim. Länge nicht ein Hölzchen aller 18 Sorten zur Entflammung zu bringen war, blieb bei 45 Centim. nur eine Sorte (Nr. 11) und bei 55 Centim. keine einzige Sorte völlig unentzündlich; ja bei letzterer Länge entzündeten sich sogar bei je 20 Versuchen sämmtliche Hölzchen der Sorten 9, 13 und 17 und fast sämmtliche der Sorten 5, 6, 8, 14, 18, 15, 16. Am geringsten entzündlich waren die Sorten 1, 11 und 12 mit 2, 3 und 4 Entzündungen. Die Entzündung fast sämmtlicher im Handel befindlicher Sicherheitszündhölzer scheint leicht zu erfolgen auf allen die Wärme schlecht leitenden Stoffen von einer gewissen Härte, welche bei zähen Körpern ungefähr dem des harten Holzes, bei spröden dem des Flussspathes, d. i. dem Härtegrad 4 der Mohs'schen Scala entspricht, wenn sie mit einer ebenen, noch ganz schwach rauhen Fläche versehen sind, wie z. B. glatt gehobeltes Holz und gerauhtes Glas solche besitzen, oder soweit sie solche Flächen bilden, wie z. B. gutes, festes, hartes Schreibpapier. Eine vorzügliche Streichfläche gibt eine passende Papiersorte, wenn sie auf glattes Holz, welches auch weich sein kann, aufgeklebt wird. Da Papier in verschiedenster Qualität sehr leicht zu beschaffen und man in der Lage ist, sich so einfach Streichflächen von wenig und mehr verschiedener Härte herzustellen, in solchen Grenzen, dass die Zündhölzer auf den weichsten Sorten sich nur selten, auf den härtesten fast stets beim Streichen entzünden, so wurde das Verhalten der auf ihre Entzündlichkeit zu untersuchenden Streichhölzer beim Streichen auf einer Papierscala, bestehend aus 6 verschiedenen Papieren von etwa 20 Centim. Länge festgestellt, und ergab hier, wie zu erwarten, Resultate, welche einen wohl begründeten Schluss auf die grössere und geringere Entzündlichkeit der einzelnen Sorten zulassen, indem von den leichter entzündlichen Hölzern alle oder fast alle auf allen 6 Papiersorten durch Streichen sich entzündeten, während bei den schwerer entzündlichen die Entzündlichkeit auf den weicheren Papiersorten um so mehr abnahm, je schwerer die Hölzer entzündlich sind. Eine Prüfung auf den ebenen, ganz schwach rauhen, etwa 9 Centim. langen Flächen einer Stein-Glasscala, hergestellt aus: 1) einem grösseren Stück Gypsspath (vom Härtegrad 2 der Mohs'schen Scala), 2) einem eben geschliffenen Stück feinkörnigen Marmors (vom Härtegrad 3 der Mohs'schen Scala), 3) einem Stück gerauhten

Fensterglas (vom Härtegrad 5 bis 6 der Mohs'schen Scala) zeigte, dass auf dem weichen Gyps kein einziges der Hölzchen zur Entzündung gebracht werden konnte. — Auf dem härteren Marmor entzünden sich nur die Hölzer einiger Sorten und in der Sorte selbst nur ein kleinerer oder grösserer Theil. Auf dem noch härteren Glas dagegen hat die Entzündlichkeit so zugenommen, dass bei den 18 geprüften Sorten von 14 Sorten die sämmtlichen Hölzer leicht und sehr leicht sich entzündeten. Im Ganzen ergab sich, dass die Sorten 1, 15, 11, 12 und 14 die schwerst entzündlichen, die Sorten 17, 13, 18, 6, 8 die leichtest entzündlichen beim Reiben auf phosphorfreien Reibflächen sind. Man darf aber nicht ohne Weiteres schliessen, dass die Entzündlichkeit der Zündmassen der verschiedenen Sorten in gleicher Reihenfolge zu- und abnehme. Denn die Entzündlichkeit der Zündhölzer hängt bei der Reibung ausser von der leichteren oder schwierigeren Entzündlichkeit ihrer Zündmassen wesentlich auch von der grösseren oder geringeren Haftbarkeit dieser an den Hölzchen ab, indem das geringe Festhaften leicht zur Ursache wird, dass die Zündmassen vom Kopfe der Hölzchen losbröckeln und dem Drucke und der Einwirkung des Streichens schon früher sich entziehen, als in Folge der Reibung einer ihrer Theile bis zur Entzündungstemperatur sich hat erwärmen können. Solche Zündhölzer, deren Kuppen aus sehr leicht entzündlicher, aber schlecht haftender Zündmasse bestehen, können daher auf phosphorfreien Reibflächen weit schwerer entzündlich sein, als solche, deren Köpfe von schwer entzündlicher, aber besser haftender Zündmasse gebildet werden; und zweifellos möchten solche Zündmassen, die fest an den Hölzchen haften und doch bei Reibung auf geeigneten Flächen nur selten und schwierig sich entzünden, um so geringer entzündlich sein, je seltener und schwieriger die Entzündung von statten geht, während Zündmassen von geringer Haftbarkeit, deren Hölzer leicht und häufig sich entzünden, zu den leichtest entzündlichen gehören werden. Da für die Beurtheilung der Feuergefährlichkeit nicht allein die leichtere oder schwierigere Entzündung der Zündhölzer als solche Ausschlag gebend sein kann, sondern auch in Betracht gezogen werden muss, wie die Zündmassen an und für sich beschaffen sind, so schien es angebracht, zu prüfen, wie gross die Haftbarkeit der Zündmassen an den Hölzchen der verschiedenen Sorten war. Freilich konnte nur eine sehr rohe Prüfungsmethode gewählt werden; sie bestand darin, dass mit dem Daumennagel die Zündmassen von den Hölzchen abgedrückt und abgekratzt und dann nach dem benöthigten Kraftaufwande die Grössen der Haftbarkeit abgeschätzt wurden. Die Zündmassen zeigten sich dabei

| | | |
|---|---|---|
| am festesten haftend bei den | Sorten | 2, 3, 9, 13, 14, 17, 18, |
| ziemlich fest „ „ „ | „ | 4, 6, 7, 8, 15, 16, |
| am wenigsten fest haftend bei „ | „ | 1, 5, 10, 11, 12. |

Bei der geringen Haftbarkeit der Sorten 1, 11, 12 muss trotz der schwierigen Entzündlichkeit ihrer Hölzchen es fraglich bleiben, ob ihre

Zündmassen zu den schwerer oder leichter entzündlichen gehören. Ein Gleiches ist der Fall bei den relativ leichtest entzündlichen Hölzern mit festest und ziemlich fest haftenden Zündmassen 17, 13, 18 und auch 6, 8, 16, 7. Dagegen werden die Zündmassen der wenigst haftenden Sorten 5 und 10 sicher relativ leicht entzündliche sein, da trotz der geringen Haftbarkeit ihre Entzündung auf phosphorfreien Reibflächen eine sehr häufige und leichte ist; und die Zündmassen der fest haftenden Sorten 15 und vielleicht auch 14 werden die schwerste Entzündlichkeit besitzen, da ihre Hölzer bei Reibung auf phosphorfreien Zündflächen nur relativ selten zur Entzündung gelangen. Die Zündmassen der Sorten 2, 3, 9, 4 haben mittlere Entzündlichkeit, da diese Hölzer bei bester und guter Haftbarkeit der Zündkuppen weder zu den leichtest, noch zu den schwierigst entzündlichen gehören. Die Feuergefährlichkeit der Zündhölzer ist ausser von der leichteren oder schwierigeren Entzündlichkeit wesentlich auch davon bedingt, ob die Hölzchen nach dem Ausblasen oder dem Erlöschen der Flamme noch längere oder nur kürzere Zeit, oder auch gar nicht nachglimmen. Es wurde das Verhalten der Hölzchen festgestellt, nachdem die Flamme bis auf reichlich $^2/_3$ der Hölzchenlänge vorgedrungen und dann durch Blasen ausgelöscht worden war. Es ergab sich, dass bei den Sorten 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17 stets, bei Nr. 18 fast stets und allein bei Nr. 15 nur selten ein Nachglimmen stattfand. Dasselbe währte bei Nr. 11, 14, 15, 16, 17 fast stets nur kurze Zeit, bei Nr. 18 bald längere, bald kürzere und bei sämmtlichen anderen Sorten stets bezieh. fast stets längere Zeit. Von den 18 untersuchten Sorten nähert sich daher lediglich die eine Sorte Nr. 15 dem Ideal eines Zündhölzchens in Bezug auf das Nichtnachglimmen nach Auslöschung der Flamme, indem die Hölzer dieser Sorte einerseits nur selten und andererseits auch dann nur kurze Zeit meist lediglich im Inneren der verbrannten Zündkuppe ein Nachglimmen zeigen. Bei vier weiteren Sorten (Nr. 11, 14, 16, 17) tritt das Nachglimmen im Inneren (oder in der Nähe) der verbrannten Kuppe, wenn auch nur kurze Zeit anhaltend, so doch stets bei jedem Hölzchen, ein, und bei 13 Sorten glimmt bei jedem oder fast jedem Hölzchen gewöhnlich ein längeres Endchen des zu Kohle verbrannten Holzes nach und fast stets während längerer Zeitdauer. Das Nachglimmen der Hölzchen Nr. 11, 14, 15, 16, 17, 18 wird dadurch eingeschränkt bez. verhindert, dass sie in ihrer ganzen Ausdehnung mit einer in Wasser löslichen und leicht schmelzbaren, unverbrennlichen Substanz — vielleicht Borsäure, borsaures Natron o. a. — gerade so stark imprägnirt sind, dass zwar die Uebertragung der Flamme von der entzündeten Kuppe auf das — am Kopfende auch mit Paraffin getränkte — Hölzchen und die Weiterpflanzung der Flamme an dessen Oberfläche noch leicht sich vollzieht, dabei auch das Holz im Inneren der Flamme vollständig verkohlt und die imprägnirende Substanz zum Schmelzen gebracht wird, dass aber die die gebildete Kohle in dünner Schicht überziehende und so den Sauerstoff der Luft von ihr abschliessende

Schmelze hinreicht, die verkohlten Theile vor der vollständigen Veraschung zu schützen. Es entsteht bei diesem Vorgange ein Kohlenstäbchen, in seiner ganzen Länge in einen feinen Mantel der unverbrennbaren Substanz gehüllt, an seiner Spitze die verbrannte Zündkuppe tragend und so weit glühend, als es im (äusseren) Flammenrande sich befindet. Beim Weiterschreiten der Flamme kühlen sich die von ihr verlassenen, in Folge der Schmelzhülle selbst nicht mehr verbrennlichen, daher auch selbst nicht mehr Hitze erzeugenden Theile sofort bis unter Rothglut ab. Je gleichmässiger die Imprägnation die Holzstäbchen durchzieht und je besser die passendste Stärke der Imprägnation für jede Holzart getroffen wird, desto momentaner hört mit dem Erlöschen der Flamme auch das Nachglimmen der Hölzchen auf, während bei ungleichmässiger oder zu schwacher Imprägation ein theilweises Nachglimmen stattfinden wird. Da in einen sehr schwachen Holzspan die imprägnirende Flüssigkeit im Allgemeinen gleichmässiger eindringen wird, als in einen stärkeren, so ist ersichtlich, dass für zu imprägnirende Zündhölzer der flachrechtwinklige Querschnitt von etwa 1,5 × 3 Millim. der untersuchten Sorten Nr. 15 und 16 weit zweckmässiger ist, als der quadratische von etwa 2 × 2 Millim. der Sorten Nr. 11, 14, 17 und 18. Dass es aus gleichem Grunde zur Erzielung eines guten Produktes nothwendig ist, die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass alle Stäbchen aus möglichst gleichartigem, gleichweichem, von härteren Knoten und Jahresringen freiem Holze gefertigt werden, bedarf kaum der Erwähnung. — Die Kohlenstäbchen, welche sich bei der Verbrennung der mit einer unverbrennlichen Substanz imprägnirten Hölzchen bilden, sind befähigt, die verbrannten Zündkuppen an ihrem freien Ende festzuhalten, sie vor dem Abfallen zu bewahren. Dieses Festhalten wird erleichtert, wenn einerseits das Nachglimmen der gebildeten Kohle auch im Inneren der Kuppe aufs Minimum beschränkt ist, die Kohlenstäbchen (vorzüglich in der Kuppe) möglichst grosse Volumina, möglichst grosse Querschnitte besitzen und wenn andererseits die Zündmassen beim Verbrennen zusammensintern und sich an das in ihrem Inneren befindliche Holz bez. an die entstehende Holzkohle fest anlegen, wie es bei den Zündhölzern Nr. 15 geschieht. Dagegen wird das Festhalten der Zündkuppen erschwert und eventuell ganz unmöglich gemacht, wenn umgekehrt die Zündmasse sich aufbläht, beim Abbrennen ihren Zusammenhang mit ihrer Unterlage lockert, oder die Unterlage selbst zum Theil oder gar ganz verglimmt, verascht, verschwindet. Damit die Zündmasse fest hafte und unter ihr die Holzköpfe nicht veraschen, müssen die Hölzer zuerst in ganzer Länge mit der unverbrennbaren Substanz imprägnirt, getrocknet und dann am Kopfende mit nur wenig Paraffin getränkt werden, — nicht umgekehrt. Sodann wird es zweckmässig sein, die vorher vielleicht etwas angewärmten Hölzchen beim Eintauchen in die nasse warme Zündmassenmischung so lange in dieser zu lassen, bis das leicht schmelzbare und specifisch leichtere Paraffin möglichst vollständig von der Oberfläche des äussersten Holzkopfes, der sich mit

der Zündmasse bedecken und an den sie sich fest anhängen soll, verdrängt wird.

Herstellung von Zündstreifen von C. H. Wolf (D. R. P. Nr. 69 453).

Zur Herstellung von Blitzlichtstreichhölzern, Zündbändern u. dgl. werden nach P. Demuth (D. R. P. Nr. 66 613) passende Papier- oder Pappstreifen an dem einen Ende durchlocht und einseitig mit Seidenpapier verklebt. Es entsteht hierdurch eine kleine Höhlung, die mit einem passenden Gemisch, z. B. aus 50 Th. Magnesiumpulver, 40 Th. chlorsaurem Kali, 1 Th. amorph. Phosphor, gefüllt wird, worauf man die Oeffnung durch Ueberkleben mit Seidenpapier verschliesst. Bringt man nun aussen auf das Seidenpapier eine geeignete Zündmasse, so lassen sich die so hergestellten Streifen als Blitzlichtstreichhölzer sowie zur Herstellung von Knallbonbons, zum Signalgeben u. s. w. benutzen.

Feueranzünder von J. Bartlett (D. R. P. Nr. 68 257) ist gekennzeichnet durch einen aus leicht entzündlichem Material hergestellten und mit einer schwerer verbrennlichen Füllung gefüllten Mantel, dessen Boden domartig ausgehöhlt ist und den Zündschwamm trägt.

Feueranzünder von G. Schmidt (D. R. P. Nr. 70 527) besteht aus Torfstücken, welche an zwei gegenüberliegenden Seiten mit sich kreuzenden, bis zur Mitte reichenden Kanälen versehen sind, so dass in der Mitte des Stückes eine durchgehende Oeffnung sich befindet.

Feueranzünder von F. Fallnicht (D. R. P. Nr. 70 880) besteht aus dachförmig zusammengestellten gelochten Scheiben von brennbarem, innen mit Harz und Oelen getränktem Material und einer Füllung des Innenraumes mit Holzwolle, wobei das Ganze durch die Klebkraft der Harzmasse zusammengehalten wird.

Kieselguhrisolirmasse ist nach Wibel[1]) feuergefährlich. Seit 1889 gelangten allmählich Brände in Privathäusern und Fabriken zur weiteren Untersuchung, deren Entstehungsursache räthselhaft erschien, nach Sachlage aber stets mit grösster Wahrscheinlichkeit auf die mit jener Wärmeschutzmasse bekleideten Röhren als Ausgangspunkt zurückgeführt werden mussten. Die auf die Erklärung der Vorfälle gerichtete Prüfung stellte zunächst die Zusammensetzung der betreffenden Massen fest:

| | I | | II | |
|---|---|---|---|---|
| Feuchtigkeit . . . | 5,5 Proc. | | 4,3 Proc. | |
| Kieselguhr . . . . | 74,4 „ | | 72,0 „ | |
| Dextrin, Stärke . . | 3,1 „ | 25,6 | 7,8 „ | 28,0 |
| In Alkohol lösliche Fette oder Harze | 3,7 „ | | 4,2 „ | |
| Haare . . . . . . | 18,8 „ | | 16,0 „ | |

In dünnen Blättern direct brennbar, in dickeren Massen nicht, trat bei längerem Erhitzen auf 240 bis 250° Selbstentzündung ein, die sich

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 35.

in einem selbst im Dunklen schwer sichtbaren Erglimmen offenbarte, welches sich dann auch bei gewöhnlicher Temperatur der Umgebung spontan weiter verbreitete. Derselbe Erfolg wurde erzielt, wenn man ein gewöhnliches Licht etwa 50 Sekunden in 1 bis 2 Centim. Entfernung unter die Masse hielt. Letztere wird dabei schmutzig, dunkelbraun, zerfällt indess nicht, sondern bewahrt einen gewissen Zusammenhalt, so dass sie sich nicht von selbst von den Röhren loslöst. Da nun die Ausbreitung des Erglimmens eine sehr langsame, nämlich etwa 1 Meter in 9 Stunden ist, so vereinigen sich alle günstigen Momente für die räthselhafte Entstehung eines Brandes durch gelegentliche Ueberhitzung oder achtloses Hantiren mit einem Lichte, da man die Masse selbst, gemäss ihrem Gehalte von 70 bis 75 Proc. Kieselguhr, kaum als eine feuergefährliche je betrachtet hat, da die erfolgte Entzündung völlig unbemerkbar bleibt und da der Zeitraum zwischen dieser und dem durch sie erzeugten Brand ein unter Umständen sehr grosser sein kann. Die Erklärung beruht natürlich auf der allmählichen Verbrennung der fein vertheilten organischen Substanzen, zu welcher wohl auch die Bildung pyrophorischer Kohle beitragen wird. — Die Feuergefährlichkeit einer Spachtelfarbe wurde ebenfalls beobachtet.

Selbstentzündung von Putzlappen. Nach L. Vuaflart[1]) oxydiren sich Pflanzenöle auch bei 20 Proc. Mineralölzusatz.

## Neue Bücher.

F. A. Aschner: Glühlicht mittels Gas erzeugt. (Leipzig, O. Leiner.)

Ungünstige Urtheile über das Auer'sche Licht.

C. Barus: Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. (Leipzig, J. A. Barth.)

Verf. gibt einen kurzen geschichtlichen Ueberblick und beschreibt dann die Calibrirung der Pyrometer durch bekannte Siede- und Schmelzpunkte. Er empfiehlt besonders das thermoelektrische Verfahren von Le Chatelier (J. 1891. 106).

G. A. Bertels: Erdöl, Schlammvulkane und Steinkohle. (Riga 1892.) Preis 1 M. 60 Pf.

David T. Day: Mineral Resources of the United States. (Washington 1892.)

Der vorliegende Band umfasst die Kalenderjahre 1889 und 1890. Er enthält nicht nur die vollständige Statistik, sondern auch zahlreiche Analysen und schätzenswerthe Angaben über die Verwendung der Erze, einschliessl. Kohle und Erdöl.

---

1) Journ. de pharm. et de chim. 27 S. 19.

Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker. Kurze Anleitung zur Untersuchung und Beurtheilung von Feuerungsanlagen. 2. Aufl. (Stuttgart, J. G. Cotta'sche Buchh., Nachf.) 96 S.

Vorliegendes, für Chemiker, Hüttenleute, Dampfkesselingenieure, Gasanstalten u. s. w. bestimmte Taschenbuch soll eine kurze Anleitung geben, wie man auch während des Betriebes rasch den Gang des Verbrennungsprocesses und die Ausnutzung der erzeugten Wärme feststellen und darnach, wenn erforderlich, verbessernd eingreifen kann.

H. Jaeger: Handbuch für die Concessionirung und den Betrieb der Dampfkessel in Preussen. (Bonn, F. Cohen.) Preis 10 M.

Trotz der reichen Zusammenstellung fehlen noch folgende Verordnungen:

| Jahr | Monat | Tag | Sachbetreff |
|---|---|---|---|
| 1853 | Juni | 17. | Rauchbelästigung. |
| 1855 | März | 7. | „ |
| 1873 | Febr. | 7. | Dampfkessel auf Schiffen und Werften. |
| 1879 | Novbr. | 13. | ausser Betrieb befindliche Kessel (Coblenz). |
| 1885 | „ | 11. | Schmelzpfropfen. |
| 1886 | Juni | 23. | „ |
| „ | Juli | 16. | Untersuchung der Dampfkessel (Arnsberg). |
| „ | Novbr. | 8. | Wasserröhrenoberkessel. |
| 1887 | Januar | — | Lokomobilenbetrieb (Frankfurt). |
| „ | Novbr. | 28. | Dampfpflüge auf Chausseen. |
| 1888 | Decbr. | 22. | Dampfkessel auf Flussschiffen. |
| 1889 | April | 15. | Oberbergamtsverfügung über Wasserstandsapparate. |
| „ | August | 19. | Betriebseinstellung von Lokomobilen. |
| 1890 | April | 1. | Wechsel in der Ueberwachung der Dampfkessel. |

H. Rietschel: Leitfaden zum Berechnen und Entwerfen von Lüftungs- und Heizungs-Anlagen. (Berlin, Julius Springer.) In zwei Bänden geb. Preis 8 M.

Der auf Anregung des Ministers der öffentlichen Arbeiten verfasste Leitfaden gibt zunächst Anleitung zur Berechnung von Lüftungsanlagen und behandelt dann ausführlich die Heizung. Die übersichtliche und sehr reichhaltige Zusammenstellung von Erfahrungszahlen ist nicht nur für Heizungstechniker, sondern auch für Chemiker empfehlenswerth, welche sich mit Feuerungen überhaupt beschäftigen.

G. F. Schaar: Kalender für Gas- und Wasserfach-Techniker für 1893. (München und Leipzig, R. Oldenbourg.) Preis 5 M.

E. Schilling: Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlen-Leuchtgases. (München, R. Oldenbourg.) Preis 12 M.

Vorliegendes Buch ist als Nachtrag zu Schilling's Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung anzusehen, bringt also in übersichtlicher Anordnung die seit 1879 auf dem Gebiete der Leuchtgasindustrie zu verzeichnenden Neuerungen und Fortschritte, an denen ja der Verf. sich selbst erfolgreich betheiligt hat. Das Buch ist daher mit Sachkenntniss geschrieben und empfehlenswerth. Um so mehr ist zu bedauern, dass der Verf. als Quelle anscheinend nur das Journ. f. Gasbeleuchtung benutzt hat, da ihm sonst doch wohl nicht entgangen wäre,

(S. 121) ausschliesslich gegebenen Cramer'schen Zahlen für
igung durch die Beleuchtung der Wirklichkeit gar nicht ent-
891. 64).

: Die Mechanik der Wärme in gesammelten
on Robert Mayer. 3. Aufl. (Stuttgart, J. G. Cotta'-
., Nachf.) Preis 10 M.

Geschichte der Wissenschaften werthvolles und empfehlens-

s Erdöl (Petroleum) und seine Verarbeitung. Ge-
Verarbeitung, Untersuchung, Verwendung und Eigen-
s Erdöls. (Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn),
eig 1892.

e Besprechung dieses, besonders die Verarbeitung kaukasischen
tigenden Buches gibt Zahler in der Zeitschrift f. angewandte
7.

## Statistik.

sische Staat lieferte

| Steinkohlen | | Braunkohlen | |
|---|---|---|---|
| e | Werth | Menge | Werth |
| Tonnen | 291 918 935 M. | 13 207 888 Tonnen | 32 159 347 M. |
| „ | 332 581 059 „ | 14 205 047 „ | 35 328 133 „ |
| „ | 479 523 844 „ | 15 468 434 „ | 39 871 250 „ |
| „ | 527 225 051 „ | 16 439 984 „ | 43 568 357 „ |
| „ | 470 709 833 „ | 17 219 033 „ | 47 652 132 „ |

l

| | Menge | Werth |
|---|---|---|
| 1888 | 2770 | 393 162 |
| 1889 | 3059 | 417 980 |
| 1890 | 2249 | 338 178 |
| 1891 | 2498 | 304 200 |
| 1892 | 1585 | 167 700 |

Jahre 1892:

teinkohlen und Pechkohlen . 713 052 Tonnen
raunkohlen . . . . . . . 13 367 „

len- und Steinkohlenproduktion Oesterreichs im
Tonnen:

| | Braunkohlen | Steinkohlen |
|---|---|---|
| men . . . . | 13 153 998 | 3 688 714 |
| ermark . . . | 2 171 186 | 214 |
| rösterreich . . | 363 135 | — |
| in . . . . . | 136 174 | — |
| ren . . . . | 111 022 | 1 179 790 |
| en . . . . . | 86 888 | — |
| nten . . . . | 68 474 | — |
| matien . . . . | 53 288 | — |
| l . . . . . | 24 686 | — |
| zien . . . . | 19 261 | 632 479 |
| derösterreich . . | 1 615 | 46 387 |
| lesien . . . . | 548 | 3 693 542 |

Von den Steinkohlen wurden 1 130 275 Tonnen verkokt. Theer und Ammoniak wurden gewonnen von der Kokerei des Witkowitzer Eisenwerkes und des Karolinenschachtes in Mähr.-Ostrau.

Italien lieferte im Jahre 1891:

| | | |
|---|---|---|
| Mineralkohlen | 289 286 | Tonnen |
| Torf . . . | 39 272 | „ |
| Erdöl . . . | 1 155 | „ |

Belgien im Jahre 1891:
Steinkohlen 19 675 644 Tonnen, davon Hennegau 14 250 340 Tonnen.

Die Kohlenproduktion in Dombrowa, Russland, begann im Jahre 1792 mit 150 Tonnen und betrug:

| | | |
|---|---|---|
| 1800 | 2 300 | Tonnen |
| 1810 | 3 500 | „ |
| 1820 | 15 000 | „ |
| 1830 | 42 600 | „ |
| 1840 | 117 600 | „ |
| 1850 | 135 700 | „ |
| 1860 | 225 000 | „ |
| 1870 | 329 200 | „ |
| 1880 | 1 286 000 | „ |
| 1890 | 2 471 000 | „ |

Frankreich lieferte i. J. 1891 und 1892:

| | Anzahl der Concessionen im Betriebe 1891 | Produktion 1891 Tonnen | Produktion 1892 Tonnen |
|---|---|---|---|
| a) Steinkohlen. | | | |
| Valenciennes, le Boulonnais . . . . . . . | 33 | 13 486 000 | 14 699 858 |
| Saint-Étienne und Rive-de-Gier, Sainte-Foy l'Argentière, Communay, le Roannais . . | 44 | 3 823 000 | 3 557 927 |
| Alais, Aubenas, le Vigan . . . . . . . . | 21 | 2 192 000 | 2 082 254 |
| Le Creusot und Blanzy, Decize, Épinac, und Aubigny-la-Ronce, Bert, la Chapelle-sous-Dun, Sincey . . . . . . . . . . . . | 15 | 1 977 000 | 1 937 895 |
| Aubin, Carmaux, Rodez, Saint-Perdoux . . | 21 | 1 552 000 | 1 311 602 |
| Commentry und Doyet, Saint-Éloy, l'Aumance | 13 | 1 119 000 | 1 162 829 |
| Brassac, Champagnac u. Bourg-Lastic, Langeac | 12 | 339 000 | 334 234 |
| Graissessac . . . . . . . . . . . . . | 6 | 249 000 | 208 835 |
| Ahun, Bourganeuf, Cublac, Meymac u. Argentat | 7 | 205 000 | 214 388 |
| Le Drac, Maurienne-Tarentaise und Briançon, Oisans, Chablais und Faucigny . . . . . | 58 | 202 000 | 192 378 |
| Ronchamp . . . . . . . . . . . . . | 2 | 190 000 | 208 088 |
| Le Maine, Basse-Loire, Vouvant u. Chantonnay | 12 | 168 000 | 153 785 |
| Summe (Steinkohlen) | 244 | 25 502 000 | 26 064 073 |
| b) Braunkohlen. | | | |
| Fuveau, Manosque, La Cadière . . . . . | 21 | 474 000 | 437 568 |
| Bagnols, Orange, Banc-Rouge, Bayac u. Célas, Méthamis . . . . . . . . . . . . . | 12 | 28 000 | 28 294 |
| Gouhenans, Norroy . . . . . . . . . . | 3 | 13 000 | 10 494 |
| Millau und Trévezel, Estavar, la Caunette, Simeyrols, Murat . . . . . . . . . | 12 | 7 000 | 6 845 |
| La Tour-du-Pin, Hauterives, Douvres . . . | 4 | 1 000 | 1 586 |
| Summe (Braunkohlen) | 52 | 523 000 | 484 787 |
| Insgesammt | 296 | 26 025 000 | 26 548 860 |

Frankreich lieferte im Jahre 1890 158000 Tonnen Torf. Das Departement Somme, das vornehmlichste Torfproduktionsgebiet, producirte 62000 Tonnen. Das nächste Departement bezüglich der Torfproduktion ist Loire-Inférieure mit 18000 Tonnen; hierauf folgen die Departements Oise mit 15000 Tonnen, von welchen etwas mehr als 6000 Tonnen carbonisirt und nach Paris abgesetzt wurden, Isère mit 13000, Aisne mit 12000 und Doubs und Pas-de-Calais mit je 10000 Tonnen Produktion.

1891 producirte Spanien 1286000 Tonnen Steinkohlen und 28147 Tonnen Braunkohlen, zusammen 1314147 Tonnen. Diese Produktion stammt hauptsächlich aus den Provinzen Oviedo mit 700000 Tonnen, Cordova mit 236000 Tonnen, Palencia mit 130000 Tonnen und Sevilla mit 100346 Tonnen. Der Kohlenverbrauch in Tons war folgender:

| | 1860 | 1870 | 1880 | 1890 |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenproduktion . . . . | 320899 | 621832 | 825790 | 1179779 |
| Lignit . . . . . . . . . | 18952 | 40095 | 21338 | 30303 |
| Kohlen- und Kokseinfuhr . | 452479 | 566911 | 881860 | 2110310 |
| | 792330 | 1228838 | 1728988 | 3320392 |

Die Kohlenproduktion der Vereinigten Staaten von Nordamerika betrug in short-tons (2000 Pfund = 907 Kilogrm.):

| | Anthracit | Bituminöse Kohle |
|---|---|---|
| 1880 | 28649812 | 43831758 |
| 1890 | 45600487 | 95629026 |
| 1891 | 49500000 | 100000000 |
| 1892 | 52000000 | 110000000 |

Amerikanischen Kohlen auf der Ausstellung in Chicago, welche die Kolorado fuel and Iron Comp. Denver ausgestellt hatte, waren folgende Analysen beigegeben:

| Anthracitische Kohlen. | Nässe | Destil-late | Rück-stand | Asche | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ruby Mine, Gunnison Cy. . | 0,72 | 7,62 | 87,51 | 4,15 | 87,56 | 3,11 | 2,69 | 0,129 | 0,89 |
| Anthracite Mine . . . . . | 0,59 | 6,59 | 88,82 | 4,00 | 89,45 | 3,33 | 1,19 | 0,66 | 0,78 |
| Kokskohlen u. s. w. | | | | | | | | | |
| Walsen Mine . . . . . . | 2,97 | 38,52 | 49,91 | 8,60 | 72,16 | 4,81 | 9,55 | 1,31 | — |
| Roux Mine, Huertfano Cy. | 2,48 | 36,29 | 50,78 | 10,45 | 68,17 | 4,82 | 12,60 | 0,80 | 0,72 |
| Newcastle Mine, Garfield Cy. | 2,58 | 36,85 | 48,57 | 12,00 | 69,61 | 3,94 | 10,11 | 1,48 | 0,53 |
| Berwind Mine, Las Animas Cy. . . . . . . . | 1,24 | 39,20 | 54,81 | 4,75 | 74,22 | 5,44 | 7,30 | 1,46 | 0,59 |
| Eagle Wille Mines, Las Animas Cy. . . . . . | 0,75 | 31,13 | 57,07 | 11,05 | 74,63 | 4,66 | 7,89 | 0,47 | 0,55 |
| Crested Butte, Gunnison Cy. | 2,66 | 38,27 | 55,07 | 4,00 | 74,70 | 5,23 | 11,49 | 1,72 | 0,55 |
| Sopris Mine, Las Animas Cy. | 0,52 | 32,18 | 58,46 | 8,90 | 78,85 | 5,46 | 4,68 | 0,99 | 0,60 |
| Picton Mine, Huertfano Cy. | 3,27 | 40,63 | 51,05 | 5,05 | 72,30 | 5,38 | 12,31 | 1,29 | 0,60 |
| Robinson Mine, Huertfano Cy. . . . . . . | 2,62 | 37,78 | 54,05 | 5,55 | 73,20 | 5,27 | 11,33 | 1,36 | 0,67 |
| Santa Clara Mine, Huertfano Cy. . . . . . . | 1,08 | 33,24 | 49,98 | 14,40 | 67,36 | 5,67 | 8,58 | 1,21 | 0,40 |
| Coal Creek Mine, Fremont Cy. . . . . . . | 7,26 | 35,10 | 53,04 | 4,00 | 69,49 | 4,73 | 12,97 | 1,35 | — |

Canada lieferte im Jahre 1890 3117661 Tonnen Kohle und 695000 Fass Erdöl.

Argentinien scheint keine bauwürdigen Steinkohlen- und Braunkohlenflötze zu haben; das dortige Erdölvorkommen wird beschrieben (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1893 S. 46).

Erdöl in Italien. Die in der Industrie verwerthbaren Vorkommen von Petroleum erstrecken sich auf die Zone der Emilia auf dem nördlichen Abhange des Appennins von Voghera bis Imola, auf das Thal von Pescara bei Tocco de Casauria und zwischen San Valentino und Manoppello, endlich auf das Thal von Liri bei San Giovanni Incarico. Das Petroleum hat seinen Sitz in den Thonen, Mergeln und Sanden des unteren Miocäns, geht aber auch in die benachbarten Schichten des Eocäns hinab und findet sich als dichteres Bitumen und Asphalt hier und da in den kalkigen Schichten der Kreide und des Jura. Die Gewinnung von Petroleum wurde im Jahre 1891 auf 7 Gruben mit 230 Arbeitern betrieben und lieferte 1100 Tonnen im Einzelwerthe von 298,91 Lire oder im Gesammtwerthe von 328800 Lire.

Erdöl in Russland. Die bedeutendsten Quellen befinden sich bei dem Dorfe Balachanü, etwa 20 Kilom. von Baku entfernt, auf einer dünnen vegetationslosen Ebene, ungefähr 60 Meter über dem Spiegel des Kaspischen Meeres. Das quellenhaltige Land umfasst etwa 8 Quadratkilom. und die Ortschaften Balachanü und Surachanü sind mit Baku durch eine Eisenbahnlinie verbunden. Gegenwärtig sind über 1000 Oelquellen und Brunnen im Betriebe, welche insgesammt in 24 Stunden 400000 Pud Erdöl produciren. Es wurden producirt:

| Jahre | Rohnaphtha Pud | Petroleum Pud |
|---|---|---|
| 1887 | 165000000 | 44000000 |
| 1888 | 192000000 | 50240000 |
| 1889 | 205000000 | 61485000 |
| 1890 | 239000000 | 68379079 |
| 1891 | 289575400 | 72885331 |

Erdöl in Pensylvanien und New-York. Verschiffungen von Rohöl und raffinirtem, zu Rohöl gleicher Quantität reducirtem Oel, von der producirenden Region von New-York und Pensylvanien in den folgenden Jahren.

| | Januar | März | Mai | Juli | September | Jahr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1877 | 743 461 | 913 919 | 1 234 324 | 1 096 951 | 1 563 797 | 12 832 573 |
| 1878 | 775 791 | 741 512 | 960 894 | 1 330 454 | 1 434 225 | 13 676 000 |
| 1879 | 663 998 | 973 879 | 1 331 469 | 1 625 035 | 1 627 120 | 15 886 470 |
| 1880 | 1 650 409 | 1 613 371 | 1 095 259 | 1 231 611 | 1 252 635 | 15 677 492 |
| 1881 | 1 061 616 | 1 276 740 | 1 563 436 | 1 925 532 | 2 131 950 | 20 284 235 |
| 1882 | 1 657 067 | 1 718 956 | 1 827 356 | 2 402 970 | 1 992 171 | 21 900 314 |
| 1883 | 1 357 815 | 1 641 899 | 1 995 634 | 1 634 407 | 2 325 574 | 21 979 369 |
| 1884 | 1 686 961 | 1 873 890 | 1 899 329 | 1 740 021 | 2 292 087 | 23 657 599 |
| 1885 | 1 804 028 | 1 887 034 | 2 097 099 | 1 961 152 | 2 116 659 | 23 713 326 |
| 1886 | 1 991 561 | 2 055 730 | 2 032 672 | 2 418 961 | 2 157 323 | 26 653 832 |
| 1887 | 2 312 067 | 2 332 324 | 2 328 564 | 2 000 173 | 2 342 227 | 27 279 028 |
| 1888 | 2 265 109 | 1 979 753 | 1 773 994 | 2 098 531 | 2 289 486 | 25 138 032 |
| 1889 | 2 388 609 | 2 263 009 | 2 256 122 | 2 949 597 | 2 567 459 | 29 638 898 |
| 1890 | 2 637 339 | 2 148 977 | 2 474 966 | 2 640 668 | 2 648 418 | 30 116 075 |
| 1891 | 2 421 419 | 2 429 664 | 2 072 139 | 2 260 176 | 2 701 361 | 28 984 400 |
| 1892 | 2 418 231 | 2 584 312 | 2 277 775 | 2 312 571 | 2 768 369 | 30 539 431 |
| 1893 | 2 950 184 | 2 835 719 | 3 031 362 | 3 318 633 | 2 998 775 | |

## II. Gruppe.

# Hüttenwesen.

## Eisen.

### 1. Untersuchungsverfahren.

Die gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl und Eisen ist nach G. Lunge[1]) nach seinem Verfahren (J. 1891. 128) einfacher und genauer als das gewichtsanalytische. Es ist zu beachten, den Entwicklungskolben so gross zu machen, dass er ausser der angegebenen Menge von Reagentien noch mindestens etwa 10 Kubikcentim. fasst, damit man genügenden Raum zum Kochen hat. Wenn die Vorschrift, ihn 200 Kubikcentim. gross zu machen, wirklich erfüllt ist, so stimmt dies mehr als genügend; ist aber der Kolben etwa zu klein gerathen, so muss man an der Säure 5 bis 10 Kubikcentim. abrechnen. Ferner kommt es vor, dass man sich verrechnet und nicht so viel Gas in das Messrohr bekommt, um noch ablesen zu können. In diesem Falle lässt man entweder aus dem Kalirohr etwas kohlensäurefreie Luft in die Gasbürette eintreten, oder, was sicherer ist, aber nicht immer rechtzeitig ausgeführt werden kann, man entwickelt durch Wasserstoffsuperoxyd etwas mehr Sauerstoff im Kolben. Endlich darf man das Vacuum beim Senken des Niveaurohres nicht so stark machen, dass das Kochen am Kolben zu stürmisch würde.

Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen. Nach J. Parey und J. Morgan[2]) werden 5 Grm. Eisen mit 120 Kubikcentim. einer Kupferammoniumchloridlösung (280 Grm. Salz in 1 Liter Wasser) unter gelinder Erwärmung gelöst. Nachdem die Zersetzung vollendet ist, lässt man den Rückstand sich absetzen und giesst soviel wie möglich von der obenstehenden klaren Flüssigkeit durch das Asbestfilter. Hierauf entfernt man das Kupfer aus dem Rückstand, indem man den Rückstand mit Kupfersalzlösung und etwas Salzsäure gelinde erwärmt, bis das Kupfer vollständig aufgelöst ist. Der kohlige Rückstand wird auf's Filter ge-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *395; Stahl und Eisen 1893 S. 655.
2) Industries 1893 S. 187.

bracht, mit warmer verdünnter Salzsäure und dann mit heissem Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Die Kohle wird dann mit Hülfe von Chromschwefelsäure verbrannt. Zu diesem Zweck wird das Asbestfilter nebst Inhalt mit möglichst wenig Wasser in den Verbrennungskolben gespritzt, 50 Kubikcentim. conc. Schwefelsäure zugesetzt und nach erfolgter Abkühlung 8 Grm. Chromsäure, in wenig Wasser aufgelöst, zugefügt. Die Flüssigkeit wird erhitzt und die Gase zunächst durch eine Lösung von Silbersulfat in Schwefelsäure, dann durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium geleitet. Die Kohlensäure wird in zwei U-Rohren aufgefangen, wovon das erste conc. Kalilauge, das zweite zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist. Sobald weisse Dämpfe in dem Kolben auftreten, wird die Flamme abgedreht und die Saugflasche angesetzt. — Die zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Stahl und Flusseisen gemachten Angaben über die colorimetrische Methode bieten in keiner Richtung irgend etwas Neues. Zur Bestimmung von sehr geringen Mengen Kohlenstoff im Flusseisen wird dasselbe mittels Kupfersalz vom Eisen getrennt, mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt und die Kohlensäure in ein Messrohr aufgefangen. — Bei genaueren Bestimmungen des Graphits wird das Eisen in verdünnter Salzsäure aufgelöst, der Rückstand mit Salzsäure, Kalilauge, Alkohol und Aether ausgewaschen, dann in Sauerstoff verbrannt und die Kohlensäure gewogen. Für die technische Bestimmung genügt entweder die bei der Bestimmung von Silicium angegebene Methode, oder man löst 5 Grm. Eisen unter gelindem Erwärmen in etwa 60 Kubikcentim. verdünnter Salzsäure. Ist die Lösung nahezu vollendet, so werden 20 Kubikcentim. conc. Säure zugefügt. Nach erfolgter Auflösung wird mit 300 bis 400 Kubikcentim. heissem Wasser verdünnt und der Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht. Hier wird es mit verdünnter Salzsäure, Kalilauge, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf wird das Filter nebst Inhalt verbrannt und etwa vorhandener Rückstand in Abzug gebracht.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Eisen. Göttig[1]) prüfte eingehend die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffes. Ueber die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes auf nassem Wege gelangt er zu folgenden Schlüssen: 1. Bei dem Verfahren von Gmelin macht sich, da die Kühlvorrichtung fehlt, der Uebelstand geltend, dass eine erhebliche Menge der Kolbenflüssigkeit in die zur Aufnahme der Feuchtigkeit bestimmte Schwefelsäure-Trockenflasche übergeht, worin auch, trotz des negativen Untersuchungsbefundes, im Hinblick auf die Möglichkeit, dass doch etwas $CO_2$ zurückgehalten werden kann, eine kleine Fehlerquelle liegt. Ausserdem hat sich ergeben, dass die von Gmelin angegebene Erhitzungsdauer für graphitreiches Eisen nicht ausreicht, sondern auf etwa $1^1/_4$ Stunde zu erhöhen ist, und dass trotzdem die Resultate zum Theil etwas zu niedrig ausfallen können. —

1) Verhandl. d. Vereins zur Beförder. d. Gewerbfl. 1893 S. 321.

2. Die Jüptner'sche Methode gibt für graphitreiche Eisenarten mit Anwendung der 4 bis 5fachen Menge Chromsäure im Vergleich zu der Quantität des angewendeten Eisens zu niedrige Resultate, zumal wenn eine Schwefelsäure von geringer Concentration verwendet wird, deren spec. Gew. sich dem von Jüptner angewendeten unteren Grenzwerthe 1,4 nähert. Die Gründe hierfür liegen einmal darin, dass Kohlenwasserstoffe unoxydirt entweichen, anderntheils in der Thatsache, dass es schwer hält, bei einer geringen Menge des Sauerstoffspenders den Graphit vollständig zu oxydiren. Verwendet man aber, wie Gmelin, 10 bis 12 mal so viel Chromsäure, als die Menge der Eisenprobe beträgt, so ist diese Methode bei etwa gleicher Genauigkeit der vorigen vorzuziehen, weil die Kühlvorrichtung ein energisches Kochen gestattet und die Anwendung des Chlorcalciums anstatt der Schwefelsäure zum Trocknen eine kleine Fehlerquelle ausschliesst. Es bedarf jedoch auch hier, wenn man sicher gehen will, keinen Graphit im Rückstand zu finden, einer etwas längeren Erhitzungsdauer, als Jüptner angibt, etwa 1 Stunde, wobei immerhin die Resultate zum Theil ein wenig zu niedrig ausfallen können. — 3. Die Modification des Jüptner'schen Verfahrens mit Benutzung von glühendem CuO liefert ohne erhebliche Vermehrung des Aufwandes an Zeit und Mühe ebenso gleichmässig gute Resultate, wie sie, vom theoretischen Standpunkte betrachtet, einwandfrei erscheint. — 4. Die Methode von Rürup liefert brauchbare Resultate und liegt keine Gefahr vor, dass durch Bildung von $SO_2$, welche auch höchstens in Spuren entstehen könnte, das Resultat wesentlich beeinflusst wird. Das ausgeschiedene Kupfer, welches etwa ungelöstes Eisen einhüllt, scheint erst bei einer Temperatur gelöst zu werden, bei welcher die Chromsäure einen zur Oxydation etwa entstehender Kohlenwasserstoffe nöthigen Wärmegrad besitzt. Die Menge der von Rürup verwendeten Chromsäure kann etwas herabgemindert werden. — 5. Das volumetrische Verfahren von Wiborgh erfordert zur vollständigen Oxydation des Graphits eine etwas längere Erhitzungsdauer, als der Urheber dieser Methode angibt. — Ueber die Verfahren, bei denen der Kohlenstoff vor der Oxydation getrennt wird, spricht er sich folgendermaassen aus: 1. Die Abscheidung des Kohlenstoffs auf trocknem Wege durch Chlor, Salzsäure u. dgl. und nachherige Verbrennung gibt bei Anwendung auch der besten Methoden der organischen Elementaranalyse unsichere Resultate, weil das Ende der Verbrennung des Graphits schwer zu erkennen ist, und nimmt viel Zeit und einen grossen Aufwand von Gas in Anspruch, daher ist dies Verfahren weder für praktische, noch für theoretische Zwecke zu empfehlen. Eine Abänderung dieser Methode durch Oxydation des mit Chlor u. s. w. behandelten grauen Roheisens mittels $CrO_3$ und $H_2SO_4$ gibt nur gute Resultate, wenn das Eisen fast kein Mangan enthält, da das im graphithaltigen Rückstande enthaltene schwer flüchtige Manganchlorür Veranlassung zur Bildung von Chlorochromsäure gibt. — 2. Die ursprüngliche Ullgreen'sche Methode gibt nicht zu hohe, sondern leicht zu niedrige Resultate in graphitreichen Eisenarten, wenn man nicht die Menge der

Chromsäure vermehrt. Es macht sich der Mangel eines Kühlers geltend. Die Bildung von Schwefligsäure wird den Resultaten nicht gefährlich. — 3. Die Claasen'sche Aenderung des Ullgreen'schen Verfahrens liefert brauchbare Resultate. Es erweist sich aber die angegebene Kochzeit ($^1/_4$ Stunde) nicht als genügend, doch ist das Ende der Kohlensäureentwickelung unschwer zu erkennen. Es empfiehlt sich auch hier, etwas mehr $CrO_3$ anzuwenden, als Ullgreen angibt. — 4. Die von Sprenger empfohlene Abänderung der Ullgreen'schen Methode, welche darin besteht, dass das mit dem Kohlenstoff ausgeschiedene Kupfer durch $Fe_2Cl_6$ gelöst wird, absorbirt durch Filtriren und Auswaschen viel mehr Zeit als die beiden vorhergehenden Methoden und enthält eine Fehlerquelle mehr als jene. Die Resultate sind den unter Anwendung der ursprünglichen Ullgreen'schen Methode erhaltenen nahestehend. Der Finkner'sche Apparat hat sich als sehr brauchbar bewährt. — 5. Die Auflösung des grauen Roheisens in Metallsalzlösungen und darauf folgende Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes nach dem Princip der Elementaranalyse liefert, abgesehen von einem bedeutenden Aufwand an Zeit und Gas, in keinem Falle zuverlässige Resultate, weil man bei der Unsicherheit in der Erkennung der Beendigung des Oxydationsprocesses niemals bestimmt weiss, ob der Graphit vollständig verbrannt ist. — 6. Aus demselben Grunde ist auch das Boussingault'sche Verfahren — sowohl das ursprüngliche, als auch die Abänderungen, bei welchen Jodkalium oder Cyankalium zur Trennung des Quecksilberchlorürs benutzt wird — für graues Roheisen nicht zu empfehlen. Das Boussingault'sche Verfahren ist auch in allen drei Formen ziemlich umständlich. — 7. Das Berthier'sche Verfahren wird bei genügend langer Einwirkung der Rost erzeugenden Bestandtheile der Luft — wie sich mit Bestimmtheit voraussagen lässt — gute Resultate geben, wenn die zur Entfernung des Eisenhydroxydes benutzte Salzsäure gehörig ausgewaschen wird. Doch macht die für den Rostprocess und das Auswaschen in Anspruch zu nehmende lange Zeitdauer dasselbe für die Praxis unverwendbar. — 8. Die Périllon'sche Methode, welcher die durch Verschiedenheiten des Feuchtigkeitsbeschlages der Absorptionsapparate hervorgerufene Fehlerquelle nicht anhaftet und gute Resultate liefert, erscheint für die Praxis zu umständlich. — 9. Das Weyl'sche Verfahren ermöglicht, in der Modification angewendet, dass man etwa 2 Grm. des grob gepulverten Roheisens in ein in verdünnter Salzsäure befindliches, mit dem positiven Pole eines galvanischen Elementes verbundenes feines Platinnetz bringt, auch den Kohlenstoffgehalt einer Durchschnittsprobe hinreichend genau zu bestimmen, erfordert jedoch für das praktische Bedürfniss reichlich viel Zeit, Aufmerksamkeit und Uebung, da, wenn der Strom zu stark ist, eine Zersetzung der Salzsäure eintritt. — 10. Das volumetrische Verfahren von Parry kann bei grauem Roheisen nicht in Anwendung kommen, weil die Verbrennung graphithaltiger Rückstände unsichere Resultate liefert.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffes im graphitfreien Eisen durch Trennung auf nassem Wege und nachfolgende Oxydation gibt Göttig folgendes Urtheil:

1. Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Auflösung des Eisens in Kupfervitriol und Oxydation des aus Kupfer und kohlehaltiger Substanz bestehenden Rückstandes gibt hinreichend genaue Resultate, wenn auch, nach dem Geruch eines entstehenden Gases zu urtheilen, Spuren von Kohlenwasserstoffen während des Auflösungsprocesses entweichen. Eine Bildung von Schwefeldioxyd durch Einwirkung des Kupfers auf die Schwefelsäure war nur nachzuweisen, wenn bei Verwendung sehr concentrirter Schwefelsäure wenig $CrO_3$ angewendet wurde. Es empfiehlt sich also, um die Möglichkeit der $SO_2$-Bildung unter allen Umständen auszuschliessen, eine grössere Menge Chromsäure zu nehmen, als Ullgreen vorschlägt, zumal hierdurch auch der Oxydationsprocess beschleunigt wird. In der Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für $CO_2$ liegt keine nennenswerthe Fehlerquelle. Die Ausführung mit Benutzung der von Claasen oder Finkner vorgeschlagenen Apparate mit Kühlvorrichtung ist vorzuziehen. — 2. Die Methode von Berzelius gibt gute Resultate, erfordert aber, namentlich wegen der Auflösung des Eisens in Kupferchlorid, recht lange Zeit. In der Modification von Elliot, welcher, anstatt im Sauerstoff zu verbrennen, mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, lässt sie sich wenig schneller ausführen. — 3. Die Sprenger'sche Methode durch Auflösung in neutralisirter Kupfervitriollösung, Lösen des Kupfers durch Eisenchlorid und Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes, ist fast ebenso umständlich wie die Bunsen'sche; sie lieferte ein wenig niedrigere, aber sehr brauchbare Resultate. — 4. Die Methode von Pearse und Creath, bei welcher Kupferchloridchlorammonium als Lösungsmittel für das Eisen verwendet wird, hat den Vorzug, dass der Auflösungsprocess beschleunigt, auf höchstens 12 Stunden reducirt wird und liefert im Uebrigen gleich günstige Resultate, wie das Bunsen'sche Verfahren. — 5. Die Methode durch Auflösung in Kupferchloridchlorkalium und spätere Verbrennung des Gesammtrückstandes im Sauerstoffstrom hat, da die Lösungsdauer ebenso gross ist, wie bei Anwendung des Ammoniumsalzes, nur vor der Anwendung dieses Salzes den Vortheil etwaiger grösserer Reinheit, insofern das Kupferammoniumchlorid oft kohlehaltige Substanzen enthält. Die Methode ergibt, auch bei Anwendung von Kupfersulfat als Lösungsmittel, etwas zu niedrige Resultate, weil die gründliche Oxydation durch die dem kohlehaltigen Rückstande beigemengte Kupfermasse erschwert wird. — 6. Die Chlorsilbermethoden von Berzelius und Gurlt liefern zwar noch brauchbare Resultate, aber erfordern, namentlich bei Anwendung von geschmolzenem Chlorsilber, einen zu grossen Zeitaufwand, als dass sie mit den praktisch verwerthbaren Bestimmungsarten in Concurrenz treten könnten. — 7. Die Boussingault'sche Methode, nach welcher das Eisen in Quecksilberchlorid aufgelöst und darauf die Verbrennungsdifferenz des kohlehaltigen Rückstandes festgestellt wird, ergab

ein wenig höhere Resultate als die übrigen Bestimmungsarten, was sich daraus erklärt, dass der Rückstand an verbrennlichen Bestandtheilen ausser Kohlenstoff noch den Wasserstoff enthält, wodurch die mit den vielen Manipulationen und mit der Hygroskopicität des Rückstandes verbundenen Fehlerquellen in ihrer Wirkung aufgehoben werden können. — 8. Die Eggertz'sche Jodmethode gab sowohl bei Anwendung weissen Roheisens mit etwa 0,5 Proc. Si, wie mit fast kieselfreiem Stahl recht gute Resultate auf der Basis, dass die bei 100° getrocknete Jodkohle 60 Proc. Kohlenstoff enthält. Für das praktische Bedürfniss erfordert sie einen etwas grossen Aufwand an Zeit, da die Auflösung des Eisens mit Jod etwa 24 Stunden erfordert. — 9. Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Auflösung des Eisens mit Brom und Verbrennung der Bromkohle gibt zum Theil ungenaue Resultate, weil sich neben der Kohle, namentlich nach der Verdünnung mit Wasser, ein klebriger Stoff ausscheidet. Die Verwendung bromirter Salzsäure und spätere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure gibt zwar brauchbare Resultate, die wegen des Bromgehalts der Masse etwas zu hoch ausfallen können, hat aber im Vergleich zu anderen Methoden, bei welchen mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt wird, keine greifbaren Vortheile, sondern den Nachtheil, dass Brom angewendet werden muss und dass sie wesentlichere Umstände macht. Auch entwickeln sich leicht während des Auflösungsprocesses Kohlenwasserstoffe. — 10. Die nach dem Weyl'schen Princip mit verdünnter Salzsäure ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen liefern nur bei gehöriger Vorsicht in der Auswahl der anzuwendenden Modification und Routine in der Regulirung des elektrischen Stromes gute Resultate. Bei Anwendung eines zu starken Stromes wird die Salzsäure zersetzt, wobei das frei gemachte Chlor den ausgeschiedenen Kohlenstoff oxydiren kann; auch kommt es vor, dass bei Benutzung eines zu kräftigen galvanischen Stromes ein Theil des Eisens niederfällt und sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen löst. Das ursprüngliche oder modificirte ursprüngliche Weyl'sche Verfahren (mit Anwendung eines feinen Platinsiebes), bei welchem beide Elektroden sich in einem gemeinschaftlichen Gefässe befinden, kann nur in Benutzung kommen bei Eisenarten, welche den Kohlenstoff in zusammenhängender Form abscheiden, namentlich, weil bei anderen Eisenarten sich leicht Kohlenstoff an dem die negative Elektrode bildenden Platinblech absetzt. Die Anwendung eines feinen Körbchens aus Platinnetz gewährt den Vortheil, dass auch von nicht homogenen Eisenarten Durchschnittsproben in Gestalt von grobem Pulver untersucht werden können. Das abgeänderte Weyl'sche Verfahren, bei welchem beide Elektroden getrennt sind, ist zweckmässiger bei der Untersuchung von Eisenarten, welche den Kohlenstoff in sehr fein vertheilter Form absetzen, namentlich, weil sich die negative Elektrode leicht mit Kohlenstoff überzieht. Da in einigen Eisenarten durch Saigerungsvorgänge, namentlich auch in Stahlgüssen, der Kohlenstoff sehr verschieden vertheilt ist, so wird die Verwendung ganzer Stücke bei Benutzung des Weyl'schen Verfahrens nur in dem Falle

geboten sein, wo eine Durchschnittsprobe nicht zur Verfügung steht. Immerhin aber bleibt, trotz der erwähnten Missstände, die Weyl'sche Methode von Bedeutung, weil es keinen andern Weg gibt, den Kohlenstoffgehalt von solchen Eisenproben zu bestimmen, deren Zerkleinerung nicht angängig ist. Die Benutzung von Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure anstatt der verdünnten Salzsäure bietet den Vortheil, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff ohne Auswaschung mit Chromsäure und Schwefelsäure im Ullgreen-Claasen'schen Apparat oxydirt werden kann. — 11. Die Parry'sche Methode hat bei theoretischer Betrachtung vor dem Wiborgh'schen Verfahren den Vorzug, dass die Kohlensäure über Quecksilber aufgefangen wird, so dass also die der Wiborgh'schen Bestimmungsart anhaftende Fehlerquelle, welche darin besteht, dass die jedesmal vom Wasser aufgenommene Kohlensäuremenge eine variable Grösse ist, welche sich nicht genauer berechnen lässt, wegfällt. Das Verfahren involvirt aber eine andere Fehlerquelle, die nach früheren Versuchen, deren Resultate durch zwei neue Bestimmungen bekräftigt wurden, vorauszusehen waren, indem nach dieser Methode der Kohlenstoff mit dem ausgeschiedenen Kupfer zusammen verbrannt wird, wodurch nach den bei der Prüfung gemachten Erfahrungen die vollständige Verbrennung der kohlehaltigen Masse erschwert werden muss. Es ergibt sich hieraus, trotzdem die erhaltene Kohlensäure nicht nach Parry gemessen werden konnte, sondern gewogen wurde, dass auch die Resultate nach der Parry'schen volumetrischen Methode etwas niedriger sein werden, als die bei Anwendung anderer Bestimmungsarten erhaltenen Werthe. — Hiernach und in Anbetracht der grösseren Umständlichkeit des Parry'schen Verfahrens dürfte für praktische Zwecke die Wiborgh'sche volumetrische Methode vorzuziehen sein.

Für die Praxis zieht Göttig aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: Die Methoden zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes nach dem Princip der organischen Elementaranalyse sind weder für graues Roheisen, noch für graphitfreie Eisenarten verwendbar, da sie viel Zeit und Kosten erfordern und namentlich da sie, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, das Ende der Verbrennung zu erkennen, sowie auch, weil unverbrannter Kohlenstoff von Eisenoxyd eingeschlossen werden kann, unsichere, meistens zu niedrige Resultate geben. — Man kann von allen Eisenarten den Gesammtkohlenstoff (ohne vorherige Trennung des Eisens durch Oxydation) mittels Chromsäure und Schwefelsäure direct bestimmen, doch ist, namentlich bei Verwendung verdünnter Schwefelsäure, die Entwickelung geringer Mengen Kohlenwasserstoffe keineswegs ausgeschlossen, sofern man nicht einen grossen Ueberschuss von Chromsäure verwendet. Es empfiehlt sich daher, bei der directen Verbrennung eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd und $CaCl_2$-Apparat, oder eine gleichwerthige Vorrichtung mit angeschlossener Trockenröhre zur Oxydation etwa entwickelter Kohlenwasserstoffe einzuschalten. Auch ist es zweckmässig, bei kohlenstoffreichen Eisenarten, besonders wenn dieselben graphithaltig sind, die Chromsäure in grösserer Menge zu ver-

wenden, als solches von den Urhebern der betreffenden Methoden theilweise (Jüptner) vorgeschlagen wurde. Bei denjenigen Bestimmungsarten, wo das Eisen vor der Oxydation in einem Kupfersalz aufgelöst wird, ist eine Trennung des Kupfers von der ausgeschiedenen Kohle weder nöthig noch wünschenswerth, sofern die Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege mittels Chromsäure und Schwefelsäure geschehen soll, weil durch die Einwirkung der nicht zu concentrirten Schwefelsäure auf das Kupfer Schwefeldioxyd nur in Spuren bei Gegenwart von Chromsäure entweichen kann, und weil die Fehlerquellen um so grösser werden, je mehr Manipulationen vorzunehmen sind. — Soll dagegen der durch Kupfersalz ausgeschiedene Kohlenstoff auf trockenem Wege, also durch Verbrennung nach dem Princip der Elementaranalyse oxydirt werden, so ist es zweckmässig, das Kupfer vor der Verbrennung durch geeignete Lösungsmittel von der kohlehaltigen Substanz zu trennen, weil die Resultate sonst leicht etwas zu niedrig ausfallen, indem die gründliche Oxydation durch beigemengte Kupfermasse erschwert wird. — Hiernach lassen sich für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs in der Praxis folgende Vorschläge machen: Schnell und sicher lässt sich in graphithaltigen Eisenarten durch directe Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure, sowie vorgelegter Oxydationsröhre nebst Trockenapparats unter Benutzung von Apparaten mit Kühlvorrichtung (Finkener, Claasen, Jüptner) der Gesammtkohlenstoff bestimmen, wenn die Menge der Chromsäure die des Eisens etwa um das 12- bis 15fache übertrifft, weshalb die einschlägigen Methoden neben der Rürup'schen, welche mehr Chromsäure fordert, aber eine eingeschaltete Röhre zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen unnöthig macht, besonders zu empfehlen sind. Wenn die Probe grobkörnig ist, kann das modificirte Weyl'sche Verfahren unter Anwendung eines mit der positiven Elektrode verbundenen Kästchens aus feinem Platinnetz zur Anwendung kommen, weil der zurückgebliebene Kohlenstoff meistens fest zusammenhängend bleibt. Die Wiborgh'sche Methode kann allenfalls Verwendung finden, wo es an einer eigentlichen chemischen Waage fehlt, weil es zur Abwägung von 0,1 oder 0,2 Grm. Eisenpulver genügend empfindliche andere Waagen gibt. Ganz auszuschliessen sind alle Verbrennungsarten nach dem Princip der Elementaranalyse, sowie die Wöhler'sche Chlormethode und alle Verbrennungsarten, bei welchen der Kohlenstoff durch Salzlösungen oder anderweitig ausgeschieden und später unter Wägung der Kohlensäure oder Bestimmung der erzielten Gewichtsdifferenz verbrannt wird, weil der Graphit im freigemachten Zustande fast ebenso schwer verbrennt, als in Verbindung mit Eisen. — Wenn es sich für graphitfreie Eisenarten um eine Reihe nach einander auszuführender Kohlenstoffbestimmungen handelt, ist das Wöhler'sche Verfahren durch Trennung des schwach glühenden Eisens im Chlor und Verbrennung des Rückstandes im Sauerstoff besonders zu empfehlen, weil man 8 bis 10 Proben der Eisenarten gleichzeitig mit Chlor behandeln und dann die einzelnen Rückstände in ihren ursprünglichen Schiffchen bez.

mittels derselben Röhre nach einander verbrennen kann. Bei manganreichen Eisenarten, namentlich Spiegeleisen und Ferromangan dürfte die folgende Methode vorzuziehen sein, weil der Rückstand, welcher schwerflüchtiges Manganchlorür enthält, vor der Verbrennung ausgewaschen werden müsste. — Die Wöhler'sche Methode lässt sich jetzt auch an solchen Stellen verwenden, wo kein Gas zur Verfügung steht, nachdem R. Muencke einen patentirten Verbrennungsofen mit Benzinheizung construirt hat, welcher vielleicht geeignet ist, die Verbrennungsöfen, welche Gas erfordern, zu ersetzen und auch keineswegs sich im Gebrauch sehr theuer stellt. — Hat man den Gesammtkohlenstoff in einzelnen Proben graphitfreier Eisenarten zu bestimmen, so empfiehlt es sich, die directe Behandlung mittels Chromsäure und Schwefelsäure unter Einschaltung einer Oxydationsröhre nebst Trockenapparat und Benutzung der Apparate mit Kühlvorrichtung von Jüptner, Claasen oder Finkner oder die Rürup'sche Methode bez. ohne Oxydationsröhre, in Anwendung zu bringen. — Bei Eisenarten, welche nur im unzerkleinerten Zustande oder in gröberen Stücken zur Verfügung stehen, kann, sofern dieselben homogen sind und einen fest zusammenhängenden Rückstand bilden, das Weyl'sche Verfahren mit getrennten Elektroden bez. unter Benutzung eines die positive Elektrode bildenden Kästchens aus feinem Platinnetz zweckmässig Verwendung finden. Es empfiehlt sich, den Rückstand mittels Chromsäure und Schwefelsäure zu oxydiren. — Bei allen Methoden, welche eine Trocknung der Gase durch Schwefelsäure beanspruchen, ist der Apparat durch geeignete Vorkehrungen, z. B. feuchte Watte mit anschliessender Chlorcalciumröhre, so zu construiren, dass das schwefelsäuretrockene Gas den Absorptionsröhren keine Feuchtigkeit entziehen kann, also die Gefahr, durch Aenderungen im Feuchtigkeitsgrade des ein- und ausgehenden Gases Gewichtsdifferenzen zu veranlassen, beseitigt wird.

Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen. A. Ledebur[1]) vergleicht die gebräuchlichsten gewichtsanalytischen Verfahren der Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen. Die Versuche ergaben: siehe Tabelle S. 192.

Die Verfahren 1, 2 und 4 lieferten ungenügende Ergebnisse und können für alle ferneren Vergleiche deshalb ausser Betracht kommen. Das Verfahren 6 (Kupferammonchlorid-Verfahren) ergab zwar Durchschnittsziffern, welche mit denjenigen der übrigen vertrauenswürdigen Verfahren ziemlich gut übereinstimmen; aber die Abweichungen der einzelnen Versuche unter einander sind — wenigstens bei den Kohlenstoffbestimmungen im grauen Roheisen — nicht unbeträchtlich. Einige sonstige Eigenthümlichkeiten des Verfahrens lassen aber seine fernere Anwendung nicht räthlich erscheinen. Das Verfahren 3 (Särnström's Verfahren) lieferte bei Untersuchung von grauem Roheisen recht gute Ergebnisse, sofern die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe mit Kupfer-

1) Verhandl. d. Vereins zur Beförder. d. Gewerbfl. 1893 S. 281.

| | Graues Roheisen Proc. | Weisses Roheisen Proc. | Tiegel-stahl Proc. | Darby-stahl A Proc |
|---|---|---|---|---|
| 1. Verbrennung im Sauerstoffstrome | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,214 | — | — | — |
| Grösste Abweichung | 0,643 | — | — | — |
| 2. Auflösen in Chromschwefelsäure ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (Jüptner-Gmelin's Verfahren) | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,565 | — | 0,732 | — |
| Grösste Abweichung | 0,418 | — | 0,045 | — |
| 3. Auflösen in Chromschwefelsäure mit Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (Särnström's Verfahren) | | | | |
| a) Verbrennung in Kupferoxyd | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,955 | 3,255 | 0,870 | 0,55 |
| Grösste Abweichung | 0,024 | 0,064 | 0,059 | 0,00 |
| b) Verbrennung im Platinrohre | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,871 | 3,248 | 0,859 | 0,55 |
| Grösste Abweichung | 0,209 | 0,028 | 0,054 | 0,01 |
| 4. Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,636 | — | — | — |
| Grösste Abweichung | 0,237 | — | — | — |
| 5. Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat und Verbrennung der Kohlenwasserstoffe | | | | |
| a) in Kupferoxyd | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,747 | — | — | 0,64 |
| Grösste Abweichung | 0,132 | — | — | 0,03 |
| b) im Platinrohre | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,760 | 3,387 | 0,903 | 0,66 |
| Grösste Abweichung | 0,043 | 0,046 | 0,009 | 0,03 |
| 6. Kupferammoniumchloridverfahren nach Mc. Creath | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,968 | — | 0,927 | — |
| Grösste Abweichung | 0,236 | — | — | — |
| 7. Zerlegung des Eisens durch Chlorverbrennung des Rückstandes durch Chromschwefelsäure | | | | |
| Durchschnittsergebniss | 3,999 | 3,282 | 0,869 | 0,59 |
| Grösste Abweichung | 0,112 | 0,018 | 0,089 | — |

oxyd bewirkt wurde, eine zu etwas niedrige Durchschnittszi
allzu beträchtliche Unterschiede in den Ergebnissen der Einzel
bei Benutzung des Platinrohrs. Die Untersuchungen des weis
eisens, des Tiegelstahls und der Darbystähle ergaben sowohl
brennung im Kupferoxyd- als im Platinrohre Kohlenstoffgehalte,
unter sich und mit den durch das Chlorverfahren gefundenen g
einstimmen, jedoch etwas niedriger sind, als die durch das Ver

gefundenen. — Das Verfahren kann daher nach Ledebur als brauchbar in den meisten Fällen bezeichnet werden, wo Eisensorten, die in Schwefelsäure leicht löslich sind, untersucht werden sollen; und zwar empfiehlt sich bei Untersuchung von Roheisen die Benutzung von Kupferoxyd für die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, während bei Untersuchung kohlenstoffärmeren Eisens das in mancher Hinsicht bequemere Platinrohr nicht minder gute Dienste leistet. — Die nach Särnström's Kupfersulfat-Verfahren (Verfahren 5) erlangten Ergebnisse zeigen unter einander ziemlich gute Uebereinstimmung; während aber bei Untersuchung des weissen Roheisens, des Tiegelstahls und Darbystahls durchschnittlich höhere Kohlenstoffgehalte gefunden wurden als durch die übrigen Verfahren, ergab die Untersuchung des grauen Roheisens durchweg niedrigere und zwar ziemlich erheblich niedrigere Ziffern. Die Ursache dieses offenbaren Misserfolges bei Untersuchung des grauen Roheisens dürfte in dem Verhalten des Graphits zu suchen sein. Bei der Zerlegung des Eisens durch Kupfersulfat wird der Graphit durch metallisches Kupfer eingehüllt, welches ihn zunächst vor der Einwirkung der Säuren schützt; ist das Kupfer gelöst, so ist auch die Sauerstoffentwickelung zum grossen Theile schon beendigt und der Graphit wird unvollständig verbrannt. Bei Eisensorten, welche nur die leichter verbrennlichen Kohlenstoffformen enthalten, fällt diese Gefahr weg. Fernere Versuche wurden angestellt, um etwaige solche Fehler des Verfahrens zu entdecken, durch welche die gefundenen höheren Ziffern in den Kohlenstoffgehalten des weissen Roheisens, Tiegelstahls und Darbystahls eine Erklärung finden könnten. Darnach darf man annehmen, dass diese gefundenen höheren Ziffern die richtigeren sind. — Nicht ganz so befriedigend, als man den bisherigen Veröffentlichungen gemäss erwarten durfte, erscheinen die durch das Chlorverfahren (7) erlangten Ergebnisse. Obgleich der durchschnittlich gefundene Kohlenstoffgehalt im grauen Roheisen recht gut mit dem durch die übrigen zuverlässigen Verfahren gefundenen Gehalte übereinstimmt, zeigen doch die Einzelversuche etwas reichliche Abweichungen, und der gefundene Kohlenstoffgehalt sowohl des weissen Roheisens als der verschiedenen Stahlsorten ist etwas niedrig im Vergleiche zu den Ergebnissen des Kupfersulfat-Verfahrens. Der Grund für diese letztere Thatsache wird in der Form des Kohlenstoffes in den betreffenden Eisensorten zu suchen sein. In dem grauen Roheisen ist der grösste Theil des Kohlenstoffes als Graphit, d. h. als ein bereits selbständig neben der Eisenmasse abgelagerter, verhältnissmässig schwerer Körper zugegen. Er bleibt vollständig in dem Schiffchen zurück, während das Eisen als Chlorid verflüchtigt wird. Weisses Roheisen und schmiedbares Eisen enthalten nur Härtungs- und Carbidkohle, d. i. Kohle, welche mit Eisen in chemischer Vereinigung oder Lösung sich befindet. Beim Verflüchtigen des Eisens hinterbleibt diese Kohle in Form sehr leichter Flocken; die geringste Luftbewegung reicht aus, sie emporzuheben und fortzubewegen. Es wird schwer zu vermeiden sein, dass in dem Augenblicke, wo das Eisen von der Kohle sich trennt,

um in Dampfform zu entweichen, auch Theilchen der Kohle mit fortgeführt werden. — Unter den geprüften gewichtsanalytischen Bestimmungen für den Gesammt-Kohlenstoffgehalt können die beiden von Särnström eingeführten Verfahren für die Benutzung in Eisenhütten-Laboratorien vorzugsweise empfohlen werden. Der für ihre Anwendung erforderliche Apparat ist einfach und beansprucht wenig Platz; die erforderliche Zeitdauer der Arbeit beträgt im Ganzen 4 bis 8 Stunden und da vom Beginne des Siedens an nur eine oberflächliche Beaufsichtigung erforderlich ist, können recht gut noch andere Arbeiten daneben im Laboratorium vorgenommen werden. Die Ausführung der Bestimmung erfordert keineswegs sehr grosse Uebung oder besondere Geschicklichkeit; die Ergebnisse sind genauer als bei den meisten sonstigen Verfahren. Von diesen beiden Verfahren ist dasjenige ohne zuvorige Zerlegung durch Kupfersulfat für Untersuchung graphithaltigen Eisens am geeignetsten, während für Untersuchung graphitfreien Eisens (weissen Roheisens und schmiedbaren Eisens) das Verfahren mit zuvoriger Zerlegung durch Kupfersulfat den Vorzug verdient. Wielange bei Anwendung des letzteren Verfahrens die Einwirkung der Kupfersulfatlösung stattzufinden hat, muss von der Zerkleinerung und sonstigen chemischen Zusammensetzung der Probe abhängig sein. Wo es auf möglichste Beschleunigung der Bestimmung ankommt, wird man nicht selten in der Lage sein, die bei den besprochenen Versuchen angewendete Zeitdauer von 5 bis 6 Stunden erheblich (bis auf 1 bis 2 Stunden) abzukürzen. — Bei beiden Verfahren werden reichliche Luftmengen durch den Kaliapparat hindurchgeführt. Auf diesen Umstand ist bei Aufstellung eines neuen Apparates Rücksicht zu nehmen, indem man sich überzeugt, ob der aus dem Kaliapparate sammt Zubehör austretende Gasstrom den gleichen Trockenheitsgrad besitzt als der eintretende; d. h. indem man durch den zusammengestellten Apparat mehrere Stunden lang Luft hindurchleitet und den Kaliapparat vorher und nachher wägt. Die Anwendung von Chlorcalcium als alleiniges Trocknungsmittel kann zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben und ist daher zu vermeiden. — Zur Verbrennung der Kohlenwasserstoffe kann bei Untersuchungen nach dem Kupfersulfat-Verfahren ebensogut ein Platincapillarrohr als ein mit Kupferoxyd gefülltes Glasrohr dienen; bei Untersuchung grauen Roheisens durch unmittelbare Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure hat sich die Benutzung des Glasrohrs mit Kupferoxyd als zuverlässiger erwiesen. Fürchtet man bei Benutzung des Kupfersulfat-Verfahrens die Entwickelung schwefliger Säure durch Einwirkung der starken Schwefelsäure auf das ausgeschiedene Kupfer, so lässt sich der hieraus entstehende Fehler vermeiden durch Einschaltung eines zum schwachen Glühen erhitzten Glasrohrs mit Bimsteinstücken, welche mit Bleichromat durchsetzt und ausgeglüht worden sind. — Bei beiden Verfahren empfiehlt es sich, frische Kolben nicht früher in Benutzung zu nehmen, bis sie mehrere Stunden lang mit Chrom-Schwefelsäure ausgekocht worden sind. Ausserdem ist es rathsam, alle Schwefelsäure, welche für den Versuch Verwendung

finden soll, mit einer kleinen Menge Chromsäure zu versetzen und eine Stunde lang zu kochen, um die Erlangung zu hoher Ergebnisse zu verhüten. — Für Vergleichsuntersuchungen wird das Chlorverfahren nach Ledebur auch fernerhin seine bisherige Bedeutung behalten, ebenso die Eggertz'sche Probe für Massenbestimmungen in schmiedbarem Eisen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen werden nach W. Hempel[1]) 0,5 Grm. der Probe mit etwa 2,3 Grm. Quecksilber in einer Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser im luftverdünnten Raum gelöst; im erhaltenen Gasgemenge wird die Kohlensäure volumetrisch gemessen.

Kohlenstoffbestimmung in Stahl bespricht R. Lorenz[2]). Darnach gibt sowohl die Aufschliessung der Probe mit Chlor, wie mit Kupfersalzen zu niedrige Zahlen. Er empfiehlt die Verbrennung im Sauerstoffstrom bei hoher Temperatur. Der dazu verwendete Ofen ist nach Art eines Glaser'schen Verbrennungsofens gebaut, wie er bei organischen Analysen gebraucht wird, mit den zur Erzeugung von Weissglut nothwendigen Aenderungen. Er besteht aus zwei Seitenwänden, welche durch Eisenstangen verbunden sind, unten aber (hinten) auf dem Boden stehen und (vorn) auf dem Gaszuleitungsrohre aufgeschraubt sind. Dieses so gebildete Grundgestelle dient in seinem unteren Theile als Träger des Brennersystems. Oben befinden sich die beiden brückenartigen Muffelträger. Sie liegen auf den Seitenwänden des Grundgestelles auf und können parallel zu sich selbst verschoben werden, so dass eine Vergrösserung oder Verkleinerung des Feuerraumes möglich ist. Die Muffeln bestehen aus Seitenmuffeln und Deckmuffeln aus Scharmottemasse. Die Seitenmuffeln bestehen aus massiven gradwandigen Klötzen, 10 Centim. lang, 10 Centim. hoch und 5 Centim. dick; sie werden in den Muffelträgern aufgestellt. Die Deckmuffeln haben eine dachartige Form, sind an der Unterseite gerade, oben beiderseits abgeschrägt und in der Mitte mit Löchern versehen, welche den Flammen als Schornstein dienen. Die Deckmuffeln kommen auf die Seitenmuffeln zu liegen, eine andere Stütze für sie ist nicht vorhanden. Der Feuerraum des Ofens ist allseitig gerade begrenzt, das Brennersystem kann höher oder tiefer gestellt werden. Die Brenner selber sind auf das Luftzuführungsrohr aufgeschraubt. Jeder Brenner ist nach Art eines Gasgebläsebrenners construirt. Die äussere Hülle dient der Zufuhr des Leuchtgases. Ein seitlicher Fortsatz dient dazu, das Gas zuzuleiten. Dem Ofen wird das Gas durch das erwähnte (vorn liegende) grosse Gaszuleitungsrohr zugeführt; auf diesem sind eine Reihe von Gashähnen befestigt. Sie werden mittels Kautschukschläuchen mit den Brennerfortsätzen verbunden. In der Mitte jedes Brenners befindet sich ein

1) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. 1893 S. 470; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 Heft 1.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 313 u. *396.

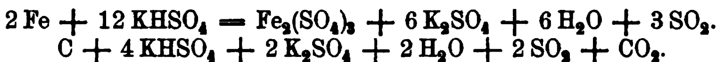
dünnes Messingrohr, welches etwas kürzer ist als dieser. Drei Stellschrauben erlauben es, dies Röhrchen sehr genau centrisch zu stellen. Hier entströmt die Pressluft. Nach unten endigt das Luftröhrchen in den massiv hergestellten Brennerfuss und es befindet sich hier ein Hahn, welcher die Luftzufuhr regelt. Diese Lufthähne sind sehr langstielig gebaut, so dass ihre Griffe über den Griffen der Gashähne zu liegen kommen. Die obere Griffreihe besteht also aus den Luftzufuhrhähnen, die untere aus den Gashähnen. Das Porzellanrohr ruht auf zwei Klammern, die sich auf den schon erwähnten Eisenstangen befinden, welche die beiden Seitenwände des Gestelles miteinander verbinden; sie können auf denselben verschoben werden. Der Theil der Klammern, auf welchem das Rohr aufliegt, kann nach oben und unten verschoben werden, so dass das Glührohr im Feuerraum gehoben und gesenkt werden kann. — Zur Ausführung der Untersuchung werden 2 bis 4 Grm. der Probe aus einem Wägeröhrchen in ein etwa 15 Millim. langes Porzellanschiffchen ausgebreitet und mit feinkörnigem, vorher umgeschmolzenem Bleichromat überschichtet. Die Anwendung des Bleichromates ist der Verbrennung des Stahles ohne Zuschlag vorzuziehen, da diese dann in viel kürzerer Zeit vollendet ist. Das Schiffchen wird in ein Porzellanrohr eingeschoben, welches sich in dem Gebläseofen befindet. Das Rohr steht einerseits mit dem Luft- und Sauerstoffgasometer und den dazu gehörigen Wasch- und Trockenapparaten in Verbindung, andererseits vermittels einer Glasröhre mit einem zweiten Porzellanrohr, das mit Kupferoxyd beschickt ist und sich in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen befindet. An dem Ende des Kupferoxydrohres befindet sich eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, welche aus einem Stück geblasen ist. Alle Verbindungen können mit Gummistopfen hergestellt werden, auch diejenigen an dem Glührohre. Zur Sicherheit der letzteren ist es nothwendig, über die beiden Enden des Rohres kleine Bleischlangenkühler anzubringen. Diese kleinen Kühler stellt man leicht her, indem zwei gleich grosse, etwa 1 Dezim. lange Stücke einer Asbestrinne abgeschnitten werden; dann legt man sie so übereinander, dass ein Hohlcylinder entsteht und umwickelt sie mit einem dünnen Bleirohre. Ohne diese Vorrichtung können Gummistopfen nicht verwendet werden. — Wenn der Apparat soweit vorgerichtet ist, wärmt man das Kupferoxydrohr an und erhitzt es bis zum Glühen. Zu gleicher Zeit leitet man trockene Luft durch das Ganze, so, dass alle etwa vorhandene Kohlensäure ausgetrieben wird. Man schaltet jetzt an die grosse Waschflasche zunächst einen kleineren Waschapparat (z. B. ein Geissler'sches Kalirohr), der ebenfalls mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist, oder aber ein $P_2O_5$-Rohr, um sicher zu sein, dass bei der bisweilen heftig erfolgenden Gasentbindung kein Wasser in die gewogenen Apparate gelangt. Es folgen nun zwei gewogene, mit Glashähnen versehene Natronkalkröhrchen, und endlich zur Sicherung von rückwärts ein ungewogenes Natronkalkrohr. Während man die Gashähne unter dem Glührohre öffnet und das Rohr in der russenden Flamme anwärmt,

setzt man die Schlangenkühler und die an dem Ofen angebrachten grossen Blechkühler in Thätigkeit und leitet zunächst in ganz langsamen Blasen Sauerstoff durch den Apparat. Nach etwa 5 Minuten ist das Anwärmen beendigt, man schraubt jetzt die Flammen hoch, lässt den Luftdruck auf etwa $^3/_4$ Atm. steigen, öffnet die Lufthähne und bläst die Flammen erst schwach, dann mit vollem Drucke nieder. Die Porzellanröhren, welche man verwendet, sind 70 Centim. lang (bei einem Durchmesser von 16 Centim. mit 14 Centim. im Lichten), aussen und innen glasirt und von der Berliner königl. Porzellanmanufactur bezogen. Man erhitzt sie auf 30 Centim. Länge. Es genügen hierzu 9 bis 10 Flammen des Ofens. Die Gasflammen haben, bevor sie angeblasen werden, eine Höhe von 60 bis 70 Centim. und messen, wenn sie niedergeblasen sind, 30 Centim. Bei richtiger Regelung des Feuers müssen dieselben etwa 8 Centim. (aber nicht mehr) durch den Schornstein der Deckmuffeln des Ofens herausragen. Das Porzellanrohr muss sich ziemlich nahe unter den Deckmuffeln befinden und bezüglich der Gebläseflammen an jener Stelle liegen, welche auch der Glasbläser beim Schmelzen schwerschmelzbarer Gläser benutzt. An jeder Seite der in Betrieb befindlichen Gashähne öffnet man noch einen Lufthahn, wodurch das Gesammtfeuer eine conische Form erhält und vermieden wird, dass die Flamme zu sehr gegen die Asbestschirme schlägt, mit welchen das Porzellanrohr beiderseits umgeben wird. Nach 5 Minuten ist Weissglut erreicht. Schon etwas früher beginnt in dem Rohre eine heftige Reaction, die sich durch lebhafte Sauerstoffabsorption kundgibt, so dass es nothwendig wird, den Sauerstoffstrom mit mindestens 4 Blasen in der Sekunde gehen zu lassen. In diesem Zustande steigen vorn in der Schwefelsäureflasche keine oder nur sehr wenige Blasen auf; er dauert 5 bis 10 Minuten. Es beginnt nun vorn die Gasentwicklung und man schraubt in dem Maasse, als diese zunimmt, den Sauerstoffhahn zurück, so dass die Kohlensäure nicht allzurasch durch die Absorptionsapparate getrieben wird. Nach etwa 10 Minuten gehen die Blasen am Gasometer, im Trockenapparate und in der Schwefelsäureflasche gleich schnell (man controlirt dies mit der Uhr) und die Operation ist beendet. Man schraubt die Flammen kleiner, vermindert den Luftdruck und lässt das Rohr in der russenden Flamme erkalten. Die Gesammtdauer der Operation beträgt 30, höchstens 40 Minuten. Zum Schluss leitet man Luft durch den ganzen Apparat, bis aller Sauerstoff verdrängt ist.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl will L. De Koninck[1]) die Proben mit Borax schmelzen. — Nach Lorenz[2]) ist das nicht ausführbar.

Zur Kohlenstoffbestimmung in Schmiedeisen und Stahl erhitzen O. Pettersson und A. Smitt[3]) die Probe mit Kaliumbisulfat:

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 536.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 636.
3) Jernkont. Ann. 1892 S. 293.



$$2\,Fe + 12\,KHSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6\,K_2SO_4 + 6\,H_2O + 3\,SO_2.$$
$$C + 4\,KHSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,SO_2 + CO_2.$$

Das entwickelte Gemisch von Schwefligsäure und Kohlensäure wird in Barytlösung aufgefangen, aus dem Niederschlag die Kohlensäure wieder frei gemacht und gewichtsanalytisch untersucht. (Das Verfahren ist noch umständlicher als das von Lorenz, aber nicht zuverlässiger.)

Zur Phosphorbestimmung in Stahl werden nach L. Schneider[1]) 2 Grm. des zerkleinerten Stahlmusters in 30 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst. Dann wird in die kochend heisse Flüssigkeit concentrirte Chamäleonlösung (etwa 2 Kubikcentim.) bis zur Trübung durch ausgeschiedenes Mangansuperoxyd zugesetzt und kurze Zeit gekocht. Die Wiederauflösung des Mangansuperoxydniederschlages wird durch Zugabe einiger Tropfen Eisenvitriollösung bewirkt und sodann von etwa ausgeschiedener Kieselsäure in ein Kölbchen abfiltrirt. Die Flüssigkeitsmenge der Stahllösung beträgt etwa 30 Kubikcentim. Zu derselben wird die doppelte Menge Molybdänsäurelösung gegeben, das Kölbchen in einem Wasserbade auf etwa 80° erwärmt und durch Schütteln, wobei man das Kölbchen mit einem Kautschukstöpsel verschliesst, die Fällung befördert. Nach 10 Minuten ist dieselbe vollendet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Ammonnitrat haltendem Wasser ausgewaschen, endlich vom Filter durch Ammoniak in einem Porzellantiegel gelöst, eingedampft, vorsichtig bis zum völligen Vertreiben der Ammonsalze erhitzt und gewogen. 12 Milligrm. des Niederschlages entsprechen 0,01 Proc. Phosphor im Stahle. Für die Phosphorbestimmung in Eisenerzen, Schlacken u. dgl. werden 2 Grm. der fein gepulverten Probe mit 10 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure gekocht, dann in eine Platinschale gespült und unter Zugabe von 2 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure und etwa 10 Kubikcentim. Flusssäure abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Der Rückstand wird mit 10 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwa 20 Kubikcentim. Wasser gekocht. Nach der Auflösung des Eisensalzes wird filtrirt, 60 Kubikcentim. Molybdänsäurelösung zugesetzt und die Fällung des Phosphors wie oben durch 10 Minuten langes Schütteln bei einer Temperatur von etwa 80° vorgenommen. — Um die zeitraubende Gewichtsbestimmung des Niederschlages zu umgehen, wurde vorgeschlagen, die in demselben enthaltene Molybdänsäure titrimetrisch zu bestimmen und daraus den Gehalt an Phosphor zu berechnen. Im Niederschlage entsprechen 24 Mol. Molybdänsäure 1 Mol. Phosphor. Während aber v. d. Pforten fand, dass durch Reduction der Molybdänsäure durch Zink sowohl in schwefelsaurer als auch salzsaurer Lösung die gesammte Menge derselben zu Molybdänoxyd reducirt wird, ergaben die Untersuchungen von F. A. Emmerton nur eine Reduction, welche einem Gemenge von Oxyd und Säure von der Formel $Mo_{12}O_{19}$ entspricht. Der Unterschied dieser Resultate ist, auf den Phosphorgehalt im Stahle

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 15.

berechnet, nicht sehr bedeutend. Soll der Phosphorgehalt im Stahle durch Titration der gefällten Molybdänsäure bestimmt werden, so wird der nach der obigen Methode erhaltene Niederschlag mit Ammonsulfat haltendem Wasser gewaschen und schliesslich in Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und im heissen Zustande mit Zink reducirt. Nach etwa einer Stunde ist die Reduction zu Ende. Die Titration mit Chamäleon wurde bei einer Temperatur von 40° bis 50° vorgenommen, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Molybdänoxyds zu Molybdänsäure etwas zu langsam vor sich geht.

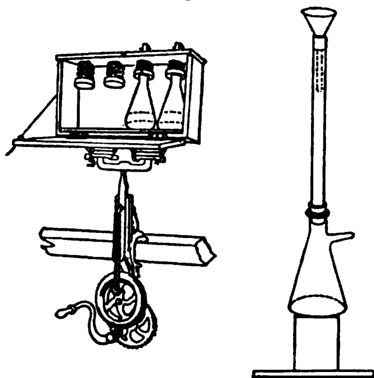
Phosphorbestimmung in Eisen. Nach C. B. Dudley und F. N. Pease[1]) wird 1 Grm. Stahl in einem Erlenmeyerkolben von 300 Kubikcentim. mit 75 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. in Lösung gebracht; dann wird 1 Minute lang gekocht, 10 Kubikcentim. Permanganat zugefügt, bis zur Entfärbung weiter gekocht, worauf der Kolben von der Flamme genommen wird. Dann werden einige Kryställchen Eisenvitriol zugefügt, wobei ein Ueberschuss möglichst vermieden werden muss und bis zum Klarwerden der Flüssigkeit geschüttelt. Hierauf wird auf 100° erhitzt, 75 Kubikcentim. auf 28 bis 30° erwärmte Molybdänlösung zugefügt, der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen, mit einem Tuch umwickelt und 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Ist nach weiterem, 5 Minuten langem Stehen der Niederschlag völlig abgesetzt, so wird abfiltrirt und mit angesäuerter Ammoniumsulfatlösung so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelammonium keine Reaction mehr gibt. Dann wird der gelbe Niederschlag mit 5 Kubikcentim. Ammoniak von 0,90 und 20 Kubikcentim. Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit in dem Fällungskolben aufgenommen. Das Filter wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 150 Kubikcentim. beträgt, dann 10 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure und 40 Kubikcentim. Wasser zugefügt. Die Molybdänsäure wird nun mit Zink (am besten mit Hülfe eines Jones'schen Reductors) reducirt, die reducirte Flüssigkeit auf 400 Kubikcentim. verdünnt und mit Permanganat titrirt. Bei diesem Verfahren werden folgende Apparate und Reagentien benutzt: 1. Schüttelapparat. Wie beigefügte Skizze Fig. 44 (S. 200) zeigt, ist der Apparat für vier Kolben bestimmt; eine grössere Anzahl zu nehmen ist nicht räthlich, da sonst die ersten Kolben leicht zu kalt werden, ehe die letzten fertig sind. Auf dem Boden des Kastens befindet sich eine etwa 8 Millim. dicke Gummiplatte. Die Kolben werden durch die im Deckel befindliche Spiralfeder festgehalten. — 2. Reductor. Diese Vereinfachung des Jones'schen Reductors arbeitet ebenso gut wie der ursprüngliche Apparat. Das Reductionsrohr ist mit zwei Gummipfropfen versehen; das obere hält den Trichter, das untere ein Röhrchen, welches mit einer durchlöcherten Platinscheibe bedeckt ist. Auf diese kommt eine Lage

---

1) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 188.

von reinem weissen Sand, dann noch eine durchlöcherte Platinscheibe, worauf das Rohr mit gepulvertem Zink gefüllt wird. Es braucht nicht nachgefüllt zu werden, bis die Hälfte des Zinks verbraucht ist. Die angegebenen spec. Gewichte sind genau innezuhalten und verstehen sich bei 15°. Die zur Oxydation benutzte Permanganatlösung wird durch Auflösung von 12,5 Grm. reinem Permanganat in 1 Liter Wasser erhalten. — Zur Herstellung der Molybdänlösung werden 100 Grm. Molybdänsäure in 400 Kubikcentim. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gegossen und erst nach 24-stündigem Stehen gebraucht. — Das Ammoniumsulfatwaschwasser wird in folgender Weise hergestellt: $27\frac{1}{2}$ Kubikcentim. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. werden auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt, mit 24 Kubikcentim. conc. Schwefelsäure versetzt und auf 1 Liter verdünnt. Zur Herstellung der zum Titriren benutzten Permanganatlösung werden 2 Grm. reines Permanganat in 1 Liter Wasser aufgelöst und wenigstens eine Woche lang vor dem Gebrauch im Dunkeln stehen gelassen. Zur Titerstellung werden 0,15 bis 0,20 Grm. Klavierdraht in 50 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) aufgelöst; darauf wird etwa 5 Minuten lang gekocht, auf etwa 150 Kubikcentim. verdünnt, die Flüssigkeit durch den Reductor gegossen und mit 50 Kubikcentim. Wasser ausgewaschen, worauf sofort mit der Permanganatlösung titrirt wird. Bei genauer Arbeit müssen die Beimengungen des Eisens bestimmt und in Abzug gebracht werden. Der so erhaltene Eisentiter gibt mit 0,01724 multiplicirt den Phosphortiter. Zu bemerken ist, dass das käufliche Eisenvitriol häufig mit Phosphor verunreinigt ist, weshalb dasselbe vor dem Gebrauch daraufhin untersucht werden muss. Die Molybdänlösung sollte in einem kühlen dunkeln Raum aufbewahrt und nicht älter als 10 Tage werden, da sie Neigung zum Zersetzen hat. Das beim Herstellen des Reductors benutzte gepulverte Zink soll von solcher Korngrösse sein, dass die Körner wohl durch ein 20-, aber nicht ein 30-Maschensieb fallen. Bei jeder Füllung des Reductors muss durch einige blinde Versuche deren Permanganatverbrauch festgestellt und bei der Analyse in Abzug gebracht werden. Diese blinden Versuche müssen jeden Morgen vor Beginn der Arbeit wiederholt werden. Da die Reduction im Reductor sehr energisch wirkt, so kann man die zu reducirende Flüssigkeit ziemlich schnell durchlaufen lassen; sie muss nach der Reduction eine grünliche Farbe haben. Erscheint die Flüssigkeit dagegen portweinfarbig, so ist die Reduction un-

Fig. 44.



genügend und die Flüssigkeit muss nochmals durchgegossen werden. Die Lösung soll auch nicht zu langsam durch den Reductor gehen, sowie nicht zu warm sein, da sonst zu starke Wasserstoffentwickelung eintritt, welche leicht Anlass zu Verlusten geben kann.

Phosphorbestimmung. Nach J. Parey und J. Morgan[1]) werden je nach dem Phosphorgehalt der Probe 1 bis 10 Grm. benutzt. Bei Anwendung von 4 Grm., z. B. bei Stahl oder Flusseisen bringt man diese in einer Porzellanschale mit 60 Kubikcentim. Königswasser in Lösung, diese wird hierauf zur Trockne verdampft und der Rückstand stark erhitzt, bis er schwarz wird. Nach erfolgtem Abkühlen wird er in 60 Kubikcentim. Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung der Kieselsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit ein wenig Salzsäure erwärmt, heisses Wasser zugesetzt und die Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat wird zur Entfernung der Salzsäure mit conc. Salpetersäure zum Syrup eingedampft. Zeigt die Farbe an, dass noch Salzsäure vorhanden ist, so muss nochmals mit Salpetersäure eingedampft werden. Zum Schluss wird die eingedickte Flüssigkeit mit so viel Salpetersäure versetzt, dass sie dünnflüssig wird, worauf 50 Kubikcentim. Molybdänlösung zugefügt werden. (Diese wird hergestellt durch Lösen von 60 Grm. Ammoniummolybdat zu 1 Liter; hierzu werden 50 Kubikcentim. Ammoniak von 0,88 spec. Gew. und ein geringer Ueberschuss Salpetersäure zugefügt. Die Flüssigkeit wird nach 2 Tagen von etwa vorhandenem Niederschlag abfiltrirt.) Hierauf wird kräftig umgeschüttelt und die Flüssigkeit an einem warmen Ort bei Seite gesetzt. Man überzeugt sich durch den Geruch (?), ob die Flüssigkeit den richtigen Säuregrad besitzt; zu wenig Säure ruft eine Verunreinigung des Niederschlages durch Molybdänsäure hervor, zu viel Säure verhindert das vollständige Ausfallen des Niederschlages. Sollte die Lösung zu sauer sein, so wird unter Umschütteln vorsichtig conc. Ammoniak zugefügt. Ist das Gegentheil der Fall, so setzt man conc. Salpetersäure zu. Ist der richtige Säuregrad erreicht, so lässt man den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein tarirtes Filter und wäscht ihn mit Salpetersäure (1:10) aus. Filter nebst Niederschlag werden dann bei 100° getrocknet und gewogen. Der Niederschlag hält 1,66 Proc. Phosphor.

H. C. Babbitt[2]) untersucht zunächst den Einfluss des Arsens bei der Phosphorbestimmung und findet, dass, wenn die Fällung mit Molybdän bei 85° stattfindet, 75 Proc. (?) des vorhandenen Arsens, bei 25° nur 2,5 Proc. mitfällen. Er schlägt deshalb als Regel 25° als Fällungstemperatur vor. Das Verhältniss zwischen Molybdänsäure und Phosphor findet er = 1,800, während die Theorie 1,794 verlangt. Bei der Reduction der Molybdänsäure mit Zink findet er das Reductionsprodukt zwischen $Mo_2O_3$ und $Mo_{12}O_{19}$.

1) Industries 1893 S. 115.
2) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 165.

Phosphorbestimmung in Eisen. Nach A. Carnot[1]) werden 0,5 bis 5 Grm., je nach dem Phosphorgehalt des Eisens, in einer mit einem umgekehrten Trichter bedeckten Porzellanschale mit 40 Kubikcentim. reiner Salpetersäure übergossen; nachdem die Reaction nachgelassen, wird ein wenig erwärmt. Nach vollendeter Lösung wird der Trichter abgespült und für je 1 Grm. Metall 2 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren zugefügt. Die Flüssigkeit wird entweder über einer kleinen Flamme unter fortwährendem Umrühren eingedampft oder man lässt sie längere Zeit auf dem Sandbade stehen. Die Masse wird hierbei breiartig und zum Schluss ganz körnig. Die Schale wird nun etwa 2 Stunden lang auf 125° erhitzt, damit die Salpetersäure vollständig ausgeschieden und die Kieselsäure unlöslich gemacht wird. Der Rückstand wird mit 50 Kubikcentim. kochendem Wasser aufgenommen, auf ein Filter gespült und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem Literkolben aufgefangen. Da noch Kohlenstoffverbindungen in der Lösung vorhanden sind, wird zur Oxydation 1 Grm. Salpetersäure zugefügt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Hierbei wird auch etwa vorhandene Pyrophosphorsäure, die bei der Erhitzung mit Schwefelsäure habe entstehen können, in Orthophosphorsäure zurückverwandelt. Hierauf werden 60 bis 80 Kubikcentim. gewöhnliche Molybdänlösung zugefügt und die Flüssigkeit 2 bis 3 Stunden bei 100° gelassen. Man lässt sie erkalten, giesst sie dann durch ein Filter, wäscht den Niederschlag mit lauwarmem Wasser, welches um $^1/_{20}$ seines Volumens mit Molybdänlösung versetzt ist, bis das Filtrat mit Rhodankalium kaum eine Reaction mehr gibt. Der Niederschlag wird dann mit 30 Kubikcentim. warmem Ammoniak (1:1) gelöst, das Filter mit 50 Kubikcentim. kochendem, schwach ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem 150-Kubikcentim.-Kölbchen aufgefangen. Die ammoniakalische Lösung wird abgekühlt und vorsichtig mit Salpetersäure verdünnt, sodass die Temperatur nicht 40° übersteigt. Wenn der gelbe Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, werden 3 Kubikcentim. conc. Salpetersäure und ausserdem das zweite saure Filtrat zugefügt. Die Flüssigkeit lässt man 2 Stunden bei 40° stehen, dann wird sie durch ein tarirtes Filter gegossen, der Niederschlag einige Male mit 1proc. Salpetersäure decantirt, auf das Filter gebracht, 2 bis 3mal gewaschen, zum Schluss mit Wasser, bei 100° getrocknet und gewogen. Der Factor ist 0,01628.

Zur Bestimmung von Phosphor in Eisen lösen W. Macfarlane und A. Wilson[2]) 2 Grm. der Probe in 15 Kubikcentim. Salzsäure (von 1,16) und 15 Kubikcentim. Salpetersäure (von 1,42), verdunsten zur Trockne, erhitzen 10 Minuten auf heisser Platte und nehmen schliesslich in Salzsäure auf. Dann wird auf die Hälfte eingedampft,

---

1) Compt. rend. 116 S. 105.
2) Iron and Coal Trade Rev. 1893 S. 330.

mit 20 Kubikcentim. kochendem Wasser verdünnt und filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und das Eisenoxyd mittels Ammoniumbisulfit reducirt. Nachdem der Ueberschuss an Schwefligsäure weggekocht ist, wird so viel Eisenchloridlösung zugefügt, dass mehr Eisenoxyd vorhanden ist, als zur Bindung der Phosphorsäure nothwendig ist. Dann wird mit Ammoniumcarbonat gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, zweimal mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter heisser Salzsäure wieder gelöst. Die Lösung wird mit conc. Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag mit möglichst wenig Salpetersäure wieder gelöst, die Flüssigkeit auf 85° erhitzt und mit 200 Kubikcentim. Molybdänlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser (1 : 20) ausgewaschen, mit verdünntem Ammoniak aufgelöst und das Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisirt, Magnesiummischung zugefügt, gut umgerührt und $^1/_6$ der Flüssigkeit an conc. Ammoniak zugefügt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zur schnellen Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl löst J. O. Handy[1]) 2 Grm. der Probe in 75 Kubikcentim. Salpetersäure (von 1,13), setzt 15 Kubikcentim. einer $^1/_2$proc. Permanganatlösung hinzu, kocht bis die Färbung verschwindet, setzt 0,03 Grm. Zucker zu und verfährt wie bereits J. 1892. 115 angegeben.

Schnelles Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in titanhaltigen Eisenerzen von Ch. Baskerville[2]). 2 Grm. feinst gepulvertes Erz werden mit 20 Grm. Schmelzmischung (10 Th. Soda und 1 Th. Salpeter) innig gemischt und in einem geräumigen Platintiegel zum Schmelzen gebracht. Nachdem die Schmelze 5 Minuten lang in Fluss gehalten worden ist, vertheilt man sie über die Seiten des Tiegels und lässt sie erkalten. Der Tiegel wird dann in ein Becherglas mit Wasser gelegt und über Nacht stehen gelassen; man kann aber auch den Tiegel mit Wasser füllen, aufkochen und dies 10 Mal wiederholen. Die Auslaugung ist dann ebenso vollständig wie nach der ersten Weise. Die Lösung wird dann filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Eisenchlorid, entsprechend etwa 0,1 Grm. Eisen versetzt, die Lösung dann mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und zweimal mit heissem Wasser ausgewaschen. Dieser wird mit 40 Kubikcentim. heisser, conc. Salzsäure in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 Kubikcentim. in Lösung gebracht, mit 25 Kubikcentim. conc. Ammoniak versetzt, auf 85° gebracht, mit 30 Kubikcentim. Molybdänlösung versetzt und Kolben nebst Inhalt einige Minuten kräftig geschüttelt. Nach 5 Minuten wird abfiltrirt und der Phosphor durch Titriren des phosphorsauren Ammoniak mit Kalilauge bestimmt.

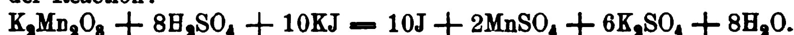
---

1) Chemic. News 66 S. 324.
2) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 194.

Zur Bestimmung von Phosphor in Koks und Kohle werden nach Fr. Crobaugh[1]) 5 Grm. der feinst gepulverten Probe in einem geräumigen Platintiegel eingeäschert; nach dem Abkühlen wird die Asche mit 5 Grm. Schmelzgemisch etwa 5 Minuten in Fluss gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel in ein Becherglas, welches 150 Kubikcentim. Salpetersäure, 1,135 spec. Gew., enthält, erwärmt. Nach erfolgter Lösung wird die Flüssigkeit filtrirt und wie oben angegeben weiter behandelt.

Bei Bestimmung der Phosphorsäure in Erzen ist nach E. D. Campbell[2]) zunächst das etwa vorhandene Arsen zu entfernen. — J. Pattison[3]) löst 3 Grm. der Probe in Salzsäure, trocknet, nimmt mit verdünnter Salzsäure und etwas heissem Wasser auf und setzt allmählich eine Lösung von Natriumhyposulfit (1 : 2) zu, bis das Eisenoxyd völlig reducirt ist. Nun wird 3 bis 4 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit 5 Kubikcentim. conc. Salzsäure und 0,1 Grm. Schwefelzink versetzt; Arsen und etwaiges Kupfer fallen als Sulfide. Der Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat gekocht, Eisenchlorid zugesetzt, um alle Phosphorsäure zu binden, damit diese bei Zusatz von etwa 3 Grm. kohlensarem Calcium fällt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt. (Vgl. J. 1892. 116.)

Bestimmung von Schwefel im Eisen. Nach H. L. Payne[4]) gehört zu den zuverlässigsten und bequemsten Methoden zur Bestimmung von Schwefel im Eisen die Entwickelungsmethode mit Auffangen des Schwefelwasserstoffes in Kalilauge und Titriren mit Jodlösung. Die Titerstellung dieser Lösung ist jedoch sehr umständlich, da hierzu zwei andere Titerflüssigkeiten nothwendig sind. Auf die einfachste Art erhält man eine Jodlösung von genau bekanntem Gehalt nach der Reaction:



$$K_2Mn_2O_8 + 8H_2SO_4 + 10KJ = 10J + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O.$$

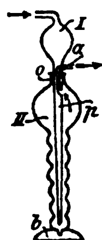
Hat man eine genau bekannte Permanganatlösung, so kann man jederzeit eine titrirte Jodlösung herstellen. Da 1 Fe 1 J entspricht und 1 S mit 2 J reagirt, so ist der Schwefelwerth der Permanganatlösung gleich $^{32}/_{112} = ^{2}/_{7}$ des Eisenwerths. Zur Herstellung der Jodlösung bringt man etwa 10 Grm. Jodkalium in einen Literkolben, setzt Wasser und 10 bis 15 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure zu und lässt aus der Bürette die berechnete Menge Permanganatlösung zufliessen. Die Reaction tritt sofort ein, nach einigem Umschütteln ist die Lösung klar und wird dann zur Marke aufgefüllt. Da die Herstellung kaum 2 Min. in Anspruch nimmt, so hat man nicht nöthig, grössere Mengen Jodlösung in Vorrath zu halten. Zur Absorption wird eine Lösung von gewöhnlichem Kalihydrat verwendet. Das alkoholgereinigte ist zu ver-

1) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 223.
2) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 2.
3) Iron 1893 S. 290; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 705.
4) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 481.

meiden. Zum Ansäuern benutzt man verdünnte Schwefelsäure. Die Stärkelösung versetzt man mit Methylorange, welches dazu dient, die genügende Ansäuerung der Lösung anzuzeigen.

Bei der Schwefelbestimmung in Eisen nach dem Blum'schen Bromverfahren stellten sich nach längerem Gebrauch verschiedene Mängel ein: leichte Zerbrechlichkeit an der Schliffstelle *o* (Fig. 45), leichtes Abbrechen der Innenröhre *p* an der Vereinigungsstelle mit der oberen Kugel *I*, Loslösung von Theilchen des Kautschukstopfens am oberen Ende von *I* und damit ein Verstopfen der feinen Oeffnung der Innenröhre *p*. Es wird daher im Laboratorium der Rombacher Hütte ein verbesserter Blum'scher Apparat angewandt. Die abziehenden Gase entweichen durch ein in die Röhre *p* eingeschmolzenes Röhrchen bei *a*; die Füllung geschieht nach Herausheben des bei *o* eingeschliffenen oberen Theiles; Fuss *b* ist mit Blei ausgegossen [1]).

Fig. 45.




Schwefelbestimmung in Eisen. W. Schindler [2]) zeigt, dass die sogen. Schwefelwasserstoffmethoden für die Bestimmung des Schwefels im Eisen bei Anwendung von conc. Salzsäure ihre Brauchbarkeit für die Praxis nicht verloren haben und dass eine Ursache, warum Meineke (J. 1888. 173) gar so schlechte Erfahrungen damit gemacht hat, darin zu suchen ist, dass er nicht conc. Salzsäure, sondern eine verdünnte Säure von 1,10 spec. Gew. für seine Versuche verwendet hat. (Vgl. J. 1892. 114.)

Schwefelbestimmung nach verschiedenen Verfahren [3]). Von der „Crane Iron Comp." wurden Proben ihres unter der Marke „Castle" bekannten Eisens zwecks Untersuchung auf Schwefel an verschiedene hervorragende Laboratorien der Vereinigten Staaten und Deutschlands geschickt. Die Resultate schwankten zwischen 0,005 bis 0,024 Proc. und gerade der höchste und niedrigste Schwefelgehalt wurde von Chemikern von anerkanntem Rufe angegeben.

| | Proc. Schwefel |
|---|---|
| a) Königswasser-Methode | 0,005 |
| b) Absorption und Oxydation mit Brom, Behandlung des unlöslichen Rückstandes mit Königswasser, Baryumsulfat-Niederschlag gewogen | 0,008 |
| c) Absorption und Titration mit Normaljodlösung | 0,009 |
| d) Methode nicht angegeben | 0,010 |
| e) Absorption in alkalischer Lösung von Bleinitrat und Wägen des Niederschlags von Baryumsulfat | 0,011 |
| f) Königswasser-Methode. Die Lösung wurde nach dem Chlorbaryumzusatz 24 Stunden stehen gelassen | 0,012 |
| g) Königswasser-Methode | 0,012 |
| h) Absorption in Kaliumpermanganatlösung und Wägen des $BaSO_4$-Niederschlags | 0,013 |

1) Stahl und Eisen 1893 S. 686.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 11.
3) Journ. Anal. Chem. 1892; Stahl und Eisen 1893 S. 119.

| | | Proc. Schwefel |
|---|---|---|
| i) | Absorption in Cadmiumlösung und Titriren mit Normaljodlösung | 0,013 |
| j) | Kaliumpermanganatlösung und $BaSO_4$ gewogen . . . . . . | 0,013 |
| k) | Königswasser-Methode. Mit Ammoniak neutralisirt, Fällen als $BaSO_4$ und 24 Stunden stehen lassen . . . . . . . . . | 0,013 |
| l) | Absorbiren in Cadmiumchloridlösung und Titriren mit Normaljodlösung . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,015 |
| m) | Absorption und Titration mit Normaljodlösung . . . . . . | 0,017 |
| n) | Absorption in Kaliumpermanganatlösung und Wägen des Baryumsulfats . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,017 |
| o) | Maassanalytisch (ohne nähere Angaben) . . . . . . . . | 0,019 |
| p) | Absorption in Cadmiumsulfat und Titration mit Normaljodlösung | 0,020 |
| q) | Königswasser-Methode . . . . . . . . . . . . . . | 0,021 |
| r) | Absorption in Aetznatronlösung u. Titration mit Normaljodlösung | 0,022 |
| s) | Königswasser-Methode . . . . . . . . . . . . . . | 0,024 |

Keine der Methoden hat somit vor der anderen etwas voraus, da sie in verschiedenen Händen die verschiedensten Ergebnisse liefern. Die grössten Differenzen traten bei Anwendung der Königswasser-Methode ein. Die Hauptfehlerquellen sind dabei (vorausgesetzt, dass die Reagentien vollkommen rein sind) 1. Das zu weit getriebene Eindampfen vor dem Abfiltriren der Kieselsäure und des Graphits, wobei sich basische Eisensalze bilden, die Schwefel enthalten und in verdünnter Säure unlöslich sind. 2. Das Ausfällen des Baryumsulfats in zu saurer Lösung, wodurch das Ausfällen sehr wesentlich verzögert wird und wobei leicht zu niedrige Resultate erlangt werden, wenn man nur 12 bis 14 Stunden stehen lässt. 3. Das Ausfällen des Baryumsulfats in einer zu neutralen Lösung, wobei Eisen mit dem Baryumsulfat ausfallen kann. — Die Fehlerquellen lassen sich umgehen, wenn man auf nicht weniger als 10 Kubikcentim. eindampft; der Ueberschuss der freien Säure kann vor dem Ausfällen des Baryumsulfats mit Ammoniak neutralisirt werden. Baryumsulfat ist fast unlöslich in Chlorammonium und wenn genügend überschüssige Säure vorhanden ist, um das Eisen in Lösung zu halten, so ist die Ausfällung nach 14 Stunden eine vollständige.

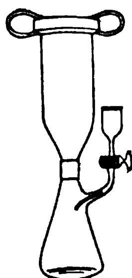
Zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen empfiehlt L. Schneider[1]) Kochen der Probe mit Salzsäure, Auffangen des Schwefelwasserstoffes in Permanganatlösung, Kochen derselben mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Im Filtrat von dem Baryumsulfat kann das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Der beim Lösen der Stahlprobe verbleibende Rückstand enthält keinen Schwefel, wenn genügend Salzsäure verwendet und $^1/_2$ Stunde gekocht wurde. Die Lösung hält dann auch keinen Schwefelwasserstoff zurück. — Zur Bestimmung des Siliciums wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Lösung des Stahles in Salzsäure verwendet. Bei dieser Auflösung bildet sich kein Siliciumwasserstoff, sondern sämmtliches Silicium des Stahles wird zu Kieselsäure oxydirt. Siliciumwasserstoff ist flüchtig, es würde daher die Bildung dieser Verbindung einen Verlust durch Verflüchtigung von Silicium bedeuten. Zahlreiche ver-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 366.

gleichende Versuche, wobei siliciumhaltiges Eisen sowohl in Salzsäure als auch in Salpetersäure gelöst wurde, haben ergeben, dass es für die Genauigkeit der Bestimmung dieses Elementes gleichgiltig ist, ob die Auflösung in Salzsäure oder in Salpetersäure vorgenommen wird. Um die Kieselsäure aus der salzsauren Lösung des Stahles abzuscheiden, wird gewöhnlich die Lösung zur Trockniss eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure oder Königswasser wieder aufgenommen und von der hierbei abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt. Diese Art der Kieselsäureabscheidung birgt jedoch Fehler in sich, welche selbst bei scheinbar sorgfältiger Arbeit die Grösse von 0,1 Proc. und darüber erreichen können. Um die Kieselsäure vollkommen abzuscheiden, muss dieselbe aus der in Wasser löslichen Form in eine unlösliche Form verwandelt werden. Um dieses zu erreichen, wird die Eisenchlorürlösung so stark erhitzt, dass eine theilweise Zersetzung derselben eintritt, wodurch zur Wiederauflösung grössere Mengen Salzsäure nothwendig werden. Nun ist aber sowohl die bei 110° abgeschiedene, noch wasserhaltige Kieselsäure, als auch die schwach geglühte Kieselsäure in Salzsäure merklich löslich, daher jede Bestimmungsart, bei welcher die Wiederauflösung des Eisens durch Salzsäure bewirkt wird, verwerflich ist. Für die genaue Siliciumbestimmung im Stahle wird demnach die von der Schwefelbestimmung verbleibende salzsaure Lösung des Stahles nach Zugabe von entsprechenden Mengen Schwefelsäure eingedampft und schliesslich bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäure erhitzt. Den Rückstand kocht man kurze Zeit mit Wasser bis zur völligen Lösung des schwefelsauren Eisenoxydes und filtrirt durch ein kleines Filter von ausgewaschenem Papier. Das Filter kann ohne vorhergehendes Trocknen direct im Platintiegel verascht werden. Nach dem Wägen der Kieselsäure wird dieselbe durch einige Tropfen Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft.

Zur Bestimmung des Schwefels empfiehlt H. C. Babbit[1]) das calorimetrische Verfahren von Wiborgh. Kattun wird, mit 5proc. Cadmiumacetatlösung getränkt, getrocknet. Der Hals des Entwickelungsgefässes (Fig. 46) muss so weit sein, dass keine condensirten Tropfen an das Gewebe spritzen können und so schmal, dass die Gase sich gleichmässig im Cylinder vertheilen, die Achse des Entwickelungsgefässes muss mit der des Cylinders zusammenfallen und letzterer muss senkrecht zur Achse abgeschliffen sein. Die zweckmässigsten Maasse sind für den Cylinder 55 Millim. Durchmesser, für den Hals der Entwickelungsflasche 6 bis 8 Millim.

Fig. 46.



Zur Bestimmung des Sulfidschwefels macht Marchlewski[2]) Bemerkungen.

1) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 303.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 1.

Bestimmung von Silicium im Eisen. Nach J. Parey und J. Morgan[1]) werden 4 Grm. der Probe in einer bedeckten Halbliterschale mit 50 Kubikcentim. Königswasser übergossen und gelinde erwärmt. Nach vollendeter Lösung wird das Deckglas abgespritzt, die Flüssigkeit zur Trockene eingedampft und die Schale über dem Brenner so lange erhitzt, bis der Rückstand schwarz geworden ist. Nach erfolgter Abkühlung wird der Rückstand mit 60 Kubikcentim. Salzsäure in Lösung gebracht und die Flüssigkeit bis zur eben beginnenden Hautbildung eingedampft. Nach Zufügung einiger Tropfen Salzsäure wird mit etwa fünffacher Menge heissem Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltrirt, dreimal mit verdünnter Salzsäure und nachher mit heissem Wasser ausgewaschen. Ist die Probe Flusseisen oder Stahl gewesen, so kann die Kieselsäure sofort nach dem Auswaschen geglüht und gewogen werden. Ist Roheisen untersucht worden, so kann man den etwa vorhandenen Graphit gleichzeitig mitbestimmen, indem man das Filter in ein flaches Schälchen bringt und bei möglichst niedriger Temperatur verbrennt. Der Rückstand, Graphit und Kieselsäure, wird gewogen und dann zu heller Rothglut erhitzt, wobei der Graphit verbrennt. Die Kieselsäure wird nunmehr gewogen, wobei der Graphit sich aus der Differenz ergibt. Die so erhaltene Kieselsäure ist mehr oder weniger verunreinigt, was sich in der Regel durch Färbung kundgibt. Aber auch rein weisse Kieselsäure kann durch Titan verunreinigt sein; die Kieselsäure wird deshalb in einem Platintiegel mit fünffacher Menge Bisulfat geschmolzen; die Schmelze wird mit kaltem Wasser in Lösung gebracht und die nun reine Kieselsäure abfiltrirt und gewogen. Statt zu schmelzen, kann man auch die Kieselsäure durch ein Gemisch von Flusssäure und Schwefelsäure verflüchtigen und den Rückstand wiegen. Handelt es sich weniger um grosse Genauigkeit als Schnelligkeit, so werden 4 Grm. der Probe in ein Becherglas mit 60 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1:3) in der Wärme gelöst; die Flüssigkeit wird eingedampft und bis zur Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung werden 100 Kubikcentim. Wasser zugefügt und bis zur Auflösung der Eisensalze gekocht. Hierauf wird die Kieselsäure abfiltrirt und gewogen.

Zur Bestimmung des Siliciums in Roheisen werden nach H. Rubricius[2]) 5 Grm. der sehr fein zerkleinerten Probe in einem Becherglase in 25 bis 30 Kubikcentim. Salzsäure (spec. Gew. 1,15) unter Erwärmen gelöst; die Lösung wird auf 150 bis 200 Kubikcentim. verdünnt und filtrirt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser 2 bis 3 Mal, dann mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure 1,15, 2 Th. Wasser) ebenso oft und schliesslich abermals mit heissem Wasser ausgewaschen. Nun wird nach vorherigem Trocknen des Filters dasselbe in einem Platintiegel bis zur Verkohlung des Papiers geglüht und dann

1) Industries 1893 S. 90.
2) Chemztg. 1893 S. 101.

unter allmählichem Salpeterzusatz der Kohlenstoff über der Gebläselampe verbrannt, bis eine ruhig fliessende Schmelze entsteht. Sodann wird die Auslaugeflüssigkeit der Schmelze zubereitet. 30 Grm. reinsten Salmiaks werden abgewogen, in eine grössere Porzellanschale gebracht und aus einem kleinen Messcylinder 75 Kubikcentim. Wasser zugegeben; nun wird bis zur vollständigen Lösung des Salmiaks über freiem Feuer erhitzt. Es entsteht eine 40proc. Salmiaklösung. In diese Flüssigkeit taucht man den Platintiegeldeckel, an welchem geringe Antheile haften können, spült selben mit wenig heissem Wasser ab und legt den Platintiegel in die Schale, welche während der ganzen Arbeit über dem Feuer bleibt. Durch Drehung des Tiegels wird die Schmelze gleichmässig von der Salmiaklösung durchtränkt. Nach geraumer Zeit scheidet sich alle Kieselsäure als flockige wasserhaltige Masse ab; bei siliciumreicheren Eisensorten geschieht es, dass am Boden des Platintiegels hartnäckig Antheile von Kieselsäure haften, die dann am besten mittels eines kleinen Glasstabes, der ein Stückchen Kautschuk trägt, entfernt werden. Ist die Schmelze gelöst, somit alle Kieselsäure abgeschieden, so wird der Tiegel nach dem Abspülen aus der Schale entfernt, die Kieselsäure enthaltende Lösung wird auf das 2- bis 3fache verdünnt und sofort filtrirt. Das Filtriren erfolgt sehr rasch und ist die durchgehende Flüssigkeit klar und kieselsäurefrei. Die am Filter befindliche Kieselsäure, welche in den meisten Fällen rein weiss ist, wird nun einige Male mit salmiakhaltigem, dann mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Ferrosilicium und Spiegeleisen werden nach T. W. Hogg[1]) durch Königswasser völlig zersetzt, wenn sie nur genügend fein zertheilt waren. Etwa 0,2 Proc. der ausgeschiedenen Kieselsäure bleiben in Lösung. Für genaue Bestimmungen muss diese durch Eindampfen ausgeschieden werden.

Bestimmung von Chrom in Stahl. Nach J. Clark[2]) werden 2 bis 5 Grm. in Salzsäure 1,10 gelöst und die Lösung ohne Weiteres bis zur bleibenden Trübung mit Ammoniak neutralisirt. Etwa 1 Grm. Natriumphosphat in Lösung und doppelt so viel Natriumhyposulfit wird dann zugefügt und die Flüssigkeit 10 Minuten siedend erhalten. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur geglüht, damit die Theile nicht zusammensintern. Da der Niederschlag bei Anwendung von Hyposulfit schwefelhaltig wird und somit nicht im Platintiegel geglüht werden kann, empfiehlt es sich, statt dessen Sulfit zu verwenden. Der Glührückstand wird mittels Stempel zerdrückt und mit der 8fachen Menge eines Gemisches von 3 Th. fein gepulvertem Aetznatron und 2 Th. Magnesia ½ Stunde über einer kleinen Bunsenflamme erhitzt. Der

1) Chemic. News 67 S. 28.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 340.

Inhalt des Tiegels wird dann in einer Porzellanschale ausgekocht, zur Zerstörung etwa vorhandener Mangansäure einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, die Lösung abfiltrirt und die Chromsäure mittels Ferroammoniumsulfat bestimmt. Da es vorkommen kann, dass etwas Chrom der Oxydation entgeht oder nicht in Lösung gebracht wird, so thut man am besten, den Filterrückstand nochmals mit der Mischung zu erhitzen. Statt das Chrom als Phosphat zu fällen, kann man es mit Vortheil als basisches Sulfit niederschlagen. Da Ammoniaksalze hierbei zu vermeiden sind, wird die salzsaure Lösung mit Soda neutralisirt und die Trübung mit 1 bis 2 Tropfen Säure weggenommen. Hierauf wird nach und nach Natriumsulfit zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt und die Flüssigkeit bis zur Austreibung der schwefligen Säure gekocht. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, weiter behandelt. Das Chromsulfit hat den Vortheil vor dem Phosphat, dass es nach dem Glühen feinpulveriges Chromoxyd zurücklässt und keine Neigung zum Sintern zeigt.

Zur Bestimmung von Chrom in Stahl löst G. Giorgis[1]) 10 Grm. der Probe in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure (1,13) und 1 Vol. Salpetersäure (1,14) und füllt zum Liter auf. 250 Kubikcentim. dieser Lösung werden mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und dann mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Nach dem Erkalten zerstört man den Ueberschuss an Permanganat durch Wasserstoffsuperoxyd und filtrirt einen Theil der Lösung ab, säuert diesen mit Schwefelsäure an, reducirt mit Schwefligsäure zu Chromoxyd und dampft ein. In der Lösung titrirt man schliesslich das Chrom mit Permanganat nach Donath.

Zur Chrombestimmung verwenden J. Spüller und S. Kalman[2]) Natriumsuperoxyd. 0,35 Grm. der feingepulverten Probe werden in einem Silberschälchen mit 4 Grm. reinem gepulverten Natriumsuperoxyd und 8 Grm. reinem gepulverten Aetznatron durch Umrühren mit einem Silberspatel innigst gemischt und die Silberschale mit einem schwach aufgedrehten russenden Brenner erhitzt. Man steigert die Hitze allmählich, so dass nach 5 Minuten langem Erhitzen der Rand des Gemisches zu schmelzen beginnt und nach weiteren 10 Minuten die ganze Masse im Flusse sich befindet. Sodann erhitzt man Schale und Gemisch noch weiter eine Stunde mit etwas über die Hälfte aufgedrehtem russenden Brenner so, dass fast der ganze Boden der Schale von der Flamme bespült wird. In der letzten Viertelstunde rührt man die Schmelze einige Mal mit einem Silberspatel um. War die Probe hinreichend gut gepulvert, dann ist nach Verlauf der genannten Zeit die Probe bestimmt vollkommen aufgeschlossen. Die Schmelze sammt Schale wird nun auf 40 bis 50° abkühlen gelassen, die Schale von Russ befreit, in eine ge-

---

1) Atti R. Acc. di Lincei 1892 S. 451.
2) Chemztg. 1893 S. 880, 1208, 1360 u. 1412.

räumige halbkugelförmige Porzellanschale gebracht und die Schmelze darin mit heissem Wasser ausgelaugt. Die Schale wird hierauf aus der Lösung herausgehoben, mit heissem Wasser abgespritzt, von dem anhaftenden unlöslichen Rückstande mittels Wassers und eines Kautschukstabes befreit und dann behufs Reinigung von dem anhaftenden dünnen Beschlag von Manganhyperoxyd und Eisenoxyd in verdünnte Salzsäure gelegt, nachher noch etwas ausgeglüht. Die Abnahme der Schale, welche ein ursprüngliches Gewicht von 38 Grm. hatte, betrug bei einer Schmelze 0,04 bis 0,05 Grm. Die wässerige Lösung der Schmelze ist bei manganarmen Proben gelb bis rothbraun gefärbt und enthält neben chromsaurem Natrium meist noch etwas eisensaures Natrium, bei manganreichen Proben dagegen ist dieselbe von mangansaurem Natrium grün bis blaugrün gefärbt. Ueberschüssiges Natriumsuperoxyd zersetzt sich beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser, dann auch, indem es auf das vorhandene gelöste eisensaure und mangansaure Natrium einwirkt. Um die letzten Reste des eisen- und mangansauren Natriums zu zerstören, trägt man in die heisse Lösung unter Umrühren in sehr kleinen Partien so lange Natriumsuperoxyd ein, bis dieselbe nunmehr von vorhandenem chromsauren Natrium rein gelb erscheint; es sind dazu 0,3 bis 0,6 Grm. erforderlich. Um die geringe Menge des überschüssigen Natriumsuperoxydes zu zersetzen, lässt man die alkalische Lösung längere Zeit in der Wärme stehen, oder man leitet in die noch heisse Lösung eine Stunde Kohlensäure ein und lässt dieselbe dann noch $^1/_4$ Stunde am angeheizten Wasserbade stehen. Darnach ist sämmtliches überschüssiges Aetznatron und Natriumsuperoxyd in Natriumcarbonat umgewandelt und das Wasserstoffsuperoxyd, welches in alkalischer Lösung wenig Beständigkeit hat, zersetzt.

Zur Bestimmung des Aluminiums in Ferroaluminium löst man nach H. v. Jüptner [1]) die Metallprobe in Schwefel- oder Salzsäure, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab, fällt in einer Partie der Lösung nach vorhergehender Oxydation Thonerde und Eisenoxyd und Phosphorsäure mitsammen durch Ammoniak, titrirt in einer zweiten Partie das vorhandene Eisen, das als Eisenoxyd berechnet wird, bestimmt in einer dritten Partie den Phosphor (als $P_2O_5$ berechnet) und erhält so aus der Differenz den Aluminiumgehalt.

Die Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem Rothe'schen Verfahren durch Schütteln der mit Salzsäure versetzten Lösung mit Aether ist nach H. Wedding [2]) für Eisenanalysen empfehlenswerth (vgl. J. 1893. 133).

Das Rothe'sche Verfahren empfiehlt auch A. Ledebur [3]). Zur Bestimmung von Aluminium in Eisen wurden 5 Grm. der Probe in 40 Kubikcentim. Salzsäure (1,124 spec. Gew.) gelöst, zur Abscheidung

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 111.
2) Verhandl. des Ver. f. Gewerbfl., Sitzungsber. 1893 S. 84.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 333.

der Kieselsäure zur Trockne gedampft, mit 20 Kubikcentim. Salzsäure und etwa 60 Kubikcentim. Wasser gelöst, die Lösung von der zurückbleibenden Kieselsäure abfiltrirt und nebst dem Waschwasser in einer Porzellanschale eingeengt, bis Salzsäuredämpfe zu entweichen begannen. Nunmehr wurden noch 20 Kubikcentim. Salzsäure zugefügt und durch vorsichtigen und tropfenweisen Zusatz von 2,5 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zu der bis zum Sieden erhitzten Lösung alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt. Man setzte hierauf das Eindampfen fort, bis die Flüssigkeit dickflüssige Beschaffenheit angenommen hatte und nur noch einen Rauminhalt von etwa 10 Kubikcentim. besass. Diese Lösung wurde in den einen Trichter des Rothe'schen Apparates gebracht, nachdem der zwischen den Trichtern befindliche Dreiweghahn geschlossen war, worauf die Schale, entsprechend Rothe's Vorschrift, mit ungefähr 45 Kubikcentim. Salzsäure von 1,124 spec. Gew. nach und nach ausgespült wurde. In den zweiten Trichter brachte man Aether von 0,720 spec. Gew. in solcher Menge, dass die Oberfläche der Flüssigkeiten in beiden Trichtern gleich hoch stand; alsdann wurde mit Hülfe eines kleinen Kautschukgebläses über dem Aether ein mässiger Ueberdruck erzeugt, durch vorsichtiges Oeffnen des Dreiweghahns der grösste Theil des Aethers in die Eisenchloridlösung geführt, geschüttelt, der Rest des Aethers hinübergeführt, nochmals tüchtig geschüttelt und die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten der Ruhe überlassen. Nachdem beide Lösungen sich scharf von einander gesondert hatten (die grün gefärbte Eisenchloridlösung in Aether zu oberst, die Lösung der übrigen Körper darunter) liess man letztere in den leeren Trichter zurücktreten und alsdann durch entsprechende Drehung des Dreiweghahns die nunmehr entbehrlich gewordene Aetherlösung nach unten hin abfliessen. Das Verfahren wurde nunmehr in der gleichen Weise wiederholt, um der Lösung den Rest ihres Eisenchloridgehaltes zu entziehen. Nachdem beide Flüssigkeiten wiederum von einander getrennt waren, wurde die eisenfreie Lösung, welche das Aluminium, Kupfer, Mangan, Nickel, Kobalt der gelösten Eisenprobe enthielt, in eine Abdampfschale abgelassen, der Trichter mit Salzsäure ausgespült und die Lösung weiter untersucht.

Zur Bestimmung des Eisens in Roheisen wird nach H. Rubricius[1]) in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titrirt.

Eisenanalysen. Analysen, ausgeführt im Laboratorium des Generalprobiramtes in Wien, theilt E. Priwoznik[2]) mit. Spatheisenstein von der Peter Tunner-Etage des Bergbaues Söberhaggen in Eisenerz, untersucht von H. Peterson und F. Lipp:

1) Chemztg. 1893 S. 34.
2) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 40, Sonderabdr.

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| oxydul . . . . | 46.41 | 44,61 | 44,61 | 45,51 |
| oxyd . . . . | 3,86 | 1,90 | 4,29 | 1,86 |
| noxydul . . . | 3,50 | 3,20 | 3,34 | 3,92 |
| r . . . . . . | Sp. | Sp. | Sp. | Sp. |
| rde . . . . | — | 2,60 | 1,04 | 2,27 |
| . . . . . . . | 2,10 | 1,90 | 3,55 | 1,30 |
| sia . . . . . | 3,61 | 3,10 | 3,01 | 2,35 |
| säure . . . . | 5,10 | 9,60 | 4,00 | 8,60 |
| nsäure . . . . | 34,80 | 32,60 | 35,90 | 34,20 |
| felsäure . . . | 0,925 | 0,71 | 0,583 | 0,206 |
| horsäure . . . | 0,064 | 0,076 | 0.038 | 0,083 |
| | 100,369 | 100,296 | 100,361 | 100,299 |

eisen aus Eisenerz (I) und Witkowitz (II) enthielt nach r und Peterson:

| | I | II |
|---|---|---|
| hlenstoff, chem. geb. . . . | 4,486 | 4,74 |
| icium . . . . . . . . . | 0,280 | 0,826 |
| osphor . . . . . . . . . | 0,073 | 0,141 |
| hwefel . . . . . . . . . | 0,012 | 0,008 |
| ngan . . . . . . . . . | 2,914 | 13,10 |
| balt und Nickel . . . . . | Sp. | — |
| pfer . . . . . . . . . . | Sp. | 0,109 |
| sen a. d. Abgange . . . . . | 92,235 | 81,076 |

s Roheisen aus Eisenerz, untersucht von F. Lipp:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| hlenstoff, chem. geb. . . . | 3,42 | 3,10 | 3,825 |
| icium . . . . . . . . | 0,156 | 0,171 | 0,249 |
| osphor . . . . . . . | 0,086 | 0,075 | 0,068 |
| hwefel . . . . . . . | 0,031 | 0,028 | 0,029 |
| ngan . . . . . . . . | 0,863 | 0,842 | 0,989 |
| balt . . . . . . . . | Sp. | Sp. | Sp. |
| pfer . . . . . . . . | Sp. | Sp. | Sp. |
| sen a. d. Abgange . . . | 95,444 | 95,784 | 94,840 |

eiroheisen aus Heft (I) und aus Schwechat (II), unter- ipp:

| | I | II |
|---|---|---|
| hlenstoff, chem. geb. . . . | 0,463 | 0,227 |
| aphit . . . . . . . . . . | 2,692 | 2,864 |
| icium . . . . . . . . . | 3,857 | 1,511 |
| osphor . . . . . . . . . | 0,067 | 0,215 |
| hwefel . . . . . . . . . | 0.019 | 0,023 |
| ngan . . . . . . . . . | 3,941 | 4,778 |
| balt . . . . . . . . . . | — | Sp. |
| pfer . . . . . . . . . . | — | Sp. |
| sen a. d. Abgange . . . . . | 88,961 | 90,382 |

Roheisen, vom Radwerke Nr. 4 in Vordernberg (I), e in Mariazell (II), aus Schwechat (III) und aus Hieflau ht von E. Priwoznik, L. Schneider und F. Lipp:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff, chem. geb. | 0,850 | 0,54 | 0,31 | 2,324 |
| Graphit . . . . . | 3,160 | 2,70 | 2,95 | 0,221 |
| Silicium . . . . . | 1,229 | 2,373 | 1,54 | 0,094 |
| Phosphor . . . . . | 0,093 | 0,057 | 0,165 | 0,089 |
| Schwefel . . . . . | 0,018 | 0,022 | 0,025 | 0,090 |
| Mangan . . . . . | 3,099 | 3,520 | 3,856 | 1,497 |
| Kupfer . . . . . | — | 0,025 | 0,003 | Sp. |

Graues Roheisen, vom fürstlich Schwarzenberg'schen Eisenwerke in Trofaiach (I), Puddelroheisen von der Eisenwerks-Verwaltung Ruszkitza, untersucht von E. Priwoznik und H. Peterson:

| | I | II |
|---|---|---|
| Kohlenstoff, chem. geb. . . . | 0,80 | 3,03 |
| Graphit . . . . . . . . . . | 2,33 | 0,13 |
| Silicium . . . . . . . . . | 0,816 | 0,314 |
| Phosphor . . . . . . . . . | 0,145 | 0,831 |
| Schwefel . . . . . . . . . | 0,062 | 0,026 |
| Mangan . . . . . . . . . . | 0,984 | 1,602 |
| Kupfer . . . . . . . . . . | Sp. | 0,006 |
| Eisen a. d. Abgange . . . . . | 94,863 | 94,061 |

Die beim Erblasen des Puddelroheisen II erhaltene Hochofenschlacke enthielt:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure . . . . . . . . . . . . | 39,05 Proc. |
| Thonerde . . . . . . . . . . . . | 11,29 |
| Eisenoxydul . . . . . . . . . . . | 4,24 |
| Manganoxydul . . . . . . . . . . | 20,73 |
| Kupfer . . . . . . . . . . . . | Sp. |
| Kalk . . . . . . . . . . . . . | 17,31 |
| Magnesia . . . . . . . . . . . | 4,74 |
| Natron (mit etwas K.) . . . . . . | 1,44 |
| Schwefelcalcium . . . . . . . . . | 0,88 |
| Phosphorsäure . . . . . . . . . | 0,20 |

Frischeisen aus Krieglach (I), aus demselben erzeugter Cementstahl (II), aus diesem Cementstahl erzeugter Tiegelgussstahl (III) der österreichisch-alpinen Montangesellschaft, untersucht von E. Priwoznik und L. Schneider:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff, chem. geb. . | 0,091 | 1,120 | 1,100 |
| Silicium . . . . . . | 0,021 | 0,032 | 0,238 |
| Phosphor . . . . . . | 0,043 | 0,038 | 0,043 |
| Mangan . . . . . . . | 0,051 | 0,080 | 0,095 |

Frischeisen, aus Donawitz (I und II), aus Krieglach (III), untersucht von E. Priwoznik und L. Schneider:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff, chem. geb. . | 0,12 | 0,036 | 0,160 |
| Silicium . . . . . . . | 0,028 | 0,006 | 0,019 |
| Phosphor . . . . . . . | 0,056 | 0,052 | 0,059 |
| Schwefel . . . . . . . | 0,011 | 0,008 | 0,011 |
| Mangan . . . . . . . | 0,200 | 0,067 | 0,090 |
| Kupfer . . . . . . . | 0,018 | 0,007 | 0,025 |
| Eisen a. d. Abgange . . | 99,567 | 99,824 | 99,636 |

lrohstahl, aus Donawitz (I), ungekohlter Stahl (II), Stahl (III), untersucht von E. Priwoznik, L. Schnei-ipp:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| ohlenstoff, chem. geb. | 0,900 | 0,109 | 0,332 |
| ilicium | 0,168 | 0,006 | 0,004 |
| hosphor | 0,022 | 0,026 | 0,023 |
| chwefel | 0,007 | 0,043 | 0,023 |
| langan | 0,111 | 0,241 | 0,218 |
| upfer | — | Sp. | — |
| isen a. d. Abgange | 98,792 | 99,575 | 99,400 |

stahl von Böhler & Co. (I und II), Wolfram-Kapfenberg (III), untersucht von E. Priwoznik und er:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| ohlenstoff, chem. geb. | 1,062 | 1,123 | 2.072 |
| ilicium | 0,187 | 0,354 | 0,700 |
| hosphor | 0,016 | 0,024 | 0,030 |
| chwefel | 0,013 | 0,014 | 0,011 |
| langan | 0,160 | 0,216 | 1.539 |
| upfer | 0,010 | Sp. | 0,010 |
| obalt und Nickel | Sp. | Sp. | — |
| Volfram | 0,447 | — | 6,140 |
| isen a. d. Abgange | 98,105 | 98,269 | 89,498 |

stahl von der österreichisch-alpinen Montangesellschaft, n Priwoznik und Peterson:

| | I | II |
|---|---|---|
| ohlenstoff, chem. geb. | 1,78 | 1,50 |
| ilicium | 0,56 | 0,26 |
| hosphor | 0,038 | 0,032 |
| chwefel | 0,024 | 0,018 |
| langan | 0,76 | 0,45 |
| upfer | Sp. | Sp. |
| hrom | 1,34 | 2,74 |
| isen a. d. Abgange | 95,498 | 95,000 |

mlegirung aus Kapfenberg, untersucht von Schneider:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| isen | 68,70 | 68,50 | 68,40 |
| Volfram | 16,23 | 16,46 | 16,66 |
| inn | 14,20 | 14,40 | 13,80 |
| langan | 0,75 | 0,45 | 0,55 |
| upfer | Sp. | Sp. | Sp. |
| hosphor | 0,022 | 0,021 | 0,024 |
| chwefel | 0,026 | 0,022 | 0,025 |
| ohlenstoff | 0,368 | 0,382 | 0,350 |

mlegirung, eingesandt von der österreichisch-alpinen chaft, untersucht von Schneider:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff, chem. geb. . | 0,36 | 0,22 | 3,50 |
| Wolfram . . . . . . . | 18,40 | 19,10 | 82,20 |
| Zinn . . . . . . . . | 4,15 | 3,90 | — |
| Arsen . . . . . . . . | Sp. | Sp. | — |
| Kupfer . . . . . . . | 0,64 | 0,60 | 0,01 |
| Mangan . . . . . . . | 0,18 | 0,17 | — |
| Chrom . . . . . . . | — | — | 1,20 |
| Silicium . . . . . . . | 0,09 | 0,16 | 0,39 |
| Schwefel . . . . . . . | 0,02 | 0,02 | 0,01 |
| Phosphor . . . . . . . | 0,01 | 0,01 | 0,05 |
| Eisen a. d. Abgange . . | 76,15 | 75,82 | 12,64 |

Die Trennung von Mangan und Eisen geschieht nach Angabe Desselben, insbesondere wenn es sich auch um die quantitative Bestimmung von Nickel und Kobalt in Eisen- und Stahlsorten handelt, häufig nach der Acetatmethode. Die Zuverlässigkeit dieser Methode, welche bekanntlich auf der Fällung des Eisens durch essigsaures Natron beruht, ist mehrfach angezweifelt worden. Thatsächlich ist es bei Anwendung ungeeigneter Filter schwer, oft sogar unmöglich, den voluminösen Niederschlag von basisch-essigsaurem Eisenoxyd vollkommen auszuwaschen. Befolgt man aber die Vorsicht, die saure, eisenchloridhaltige Lösung mit kohlensaurem Ammon so weit zu neutralisiren, dass nach hinreichender Verdünnung und Zusatz von essigsaurem Natron das Eisen schon in der Kälte als basisch-essigsaures Eisenoxyd herausfällt, sorgt man ferner dafür, dass dieser Niederschlag auch auf einem entsprechend grossen Filter, oder je nach der Menge des Niederschlages auch auf zwei solchen Filtern gesammelt und um das Zusammensetzen des Niederschlages zu verhindern, mit heissem Wasser rasch ausgewaschen wird, so gibt die Methode selbst bei nur einmaliger Fällung des Eisens durch essigsaures Natron befriedigende Resultate. — Von Roheisen werden 3 Grm., von Stahl 5 Grm. in einer entsprechend grossen Platinschale in Salzsäure aufgelöst und aus dieser Lösung hierauf durch Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure ausgeschieden. Das Filtrat von der Kieselsäure versetze man vorsichtig mit conc. Salpetersäure, um das Eisenchlorür in Chlorid umzuwandeln und füge sodann soviel kohlensaures Ammoniak hinzu, dass ein bleibender Niederschlag entsteht. Nachdem dieser Niederschlag durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure wieder aufgelöst worden ist, verdünne man die in einem geräumigen, gläsernen Kochkolben befindliche, dunkelrothe Lösung so weit, dass auf 1 Grm. Eisen $^2/_3$ Liter Wasser kommen. Setzt man nun essigsaures Natron und zwar auf 1 Grm. Eisen 20 Kubikcentim. der conc. Lösung zu, so scheidet sich der grösste Theil des Eisens als basisch-essigsaures Salz schon in der Kälte ab. Vollendet wird die Abscheidung des Eisenniederschlages erst in der Kochhitze. Nach dem Absetzen des Eisenniederschlages giesse man die über demselben stehende klare Flüssigkeit zuerst auf ein Filter, dessen Durchmesser 30 bis 35 Centim. beträgt, decantire einige Male, bringe hierauf auch den Niederschlag auf dasselbe und wasche endlich mit heissem Wasser, das

veiteren Röhrenöffnung der Spritzflasche kräftig auf den
iessen lässt, ohne Unterbrechung bis nahe zum Ver-
Chlorreaction aus. Das Filtriren und Auswaschen des
darf nicht mehr Zeit als 30 Minuten in Anspruch nehmen.
lches alles Mangan, Nickel und Kobalt, ausserdem aber
thält, wird durch Abdampfen concentrirt und in der auf
n 200 Kubikcentim. eingeengten Lösung nach vollzogener
s Kupfers zur quantitativen Trennung des Mangans von
kel nach einer der bekannten Methoden geschritten. Zeit-
ler beschriebenen, an sich hinreichend scharfen Trennungs-
wärmen der mit Natriumacetat versetzten, verhältniss-
Flüssigkeitsmenge bis zum Kochen und das Einengen
tigen Filtrates und Waschwassers auf ein entsprechend
n.

timmung des Mangangehaltes in Eisen- und
t Schneider die zu untersuchende Eisen- oder Stahl-
tersäure, oxydirt mit Wismuthtetraoxyd und trennt die
bermangansäure vom überschüssigen Wismuthhyperoxyd
estfilter. Das violette Filtrat wird hierauf mit einer
Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Wirkungswerthe
en Verschwinden der violetten Farbe titrirt. Die nach
hode erlangten Resultate stimmen mit den nach be-
Bestimmungsmethoden erhaltenen Zahlen gut überein

ngen zwischen der chemischen Zusammen-
dem physikalischen Character des Stahles.
er[1]) stellt die Ergebnisse seiner 500 Proben in Dia-
n Abscissen die Zugfestigkeit, deren Ordinaten der Man-
hosphorgehalt sind. Ueber einer Abscissenlinie O liegt
dinate, unter derselben die Manganordinate. Die O-Linie
Abständen von einander die Kohlenstoffgehalte in 0,1 Proc.
Wir haben demnach eigentlich zwei durch die Kohlenstoff-
nte, selbstständige Diagrammblätter. Reines Eisen ohne
ngan, Phosphor gäbe eine Festigkeit von 26,7 Kilogrm.
nillim. Von dieser Annahme ausgehend, ist die ganze
nengesetzt. — Auf 0,01 Proc. C ist die Festigkeitszunahme
auf 1 Quadratmillim. Der Phosphor beeinflusst kohlen-
hl mehr, wie kohlenstoffarmen. — Bei 0,07 bis 0,08 Proc.
0,02 Proc. Phosphor eine Festigkeitszunahme von
bei 0,15 Proc. C hingegen 1,1 Kilogrm. Ist der Procent-
gans zwischen 0,2 und 0,3, so zeigen sich grössere Ver-
in der Festigkeit, als wenn Mangan zwischen 0,5 und
ankt. Im erstern Falle ist der Festigkeitszuwachs für
,5 Kilogrm., im letztern Falle 0,35 Kilogrm. auf

. Amer. Inst. Mining Engin. 1892.

1 Quadratmillim. — Silicium ist in diesen Stahlsorten so wenig, dass dieses Element als unbeeinflussend betrachtet werden kann. Schwefel blieb unberücksichtigt. — Die Linien des Phosphors sind Gerade, die des Mangans Curven, und werden bei zunehmender Manganmenge der Verticalen näher, d. h. Mangan beeinflusst die Festigkeit eines Stahles bis zu einer gewissen Grenze günstig.

Sauerstoffgehalt des schmiedbaren Eisens bespricht Gladky[1]). — A. Ledebur[2]) ist nicht damit einverstanden. Durch Glühen des Eisens im Wasserstoffstrome erhält man nur den an Eisen gebundenen Sauerstoff; wie aber lassen sich die übrigen im Eisen zurückgebliebenen Oxyde bestimmen? Am nächsten liegt der Gedanke, das Eisen im trocknen und sauerstofffreien Chlorstrom zu verflüchtigen und die nicht entwichenen Chloride (Manganchlorür) durch Wasser auszuziehen. Der Gesammtsauerstoffgehalt des Eisens liesse sich annähernd auf diese Weise wohl finden, indem man ihn aus den zurückbleibenden Oxyden berechnet; welche Sauerstoffverbindungen aber in dem unzersetzten Eisen anwesend waren, lässt sich daraus nicht nachweisen. Es dürfte bekannt sein, dass bei der Erhitzung im Chlorstrom erhebliche Umsetzungen eintreten. Eisenoxydul gibt einen Theil seines Eisengehalts an das Chlor ab, indem es selbst in Eisenoxyd sich umwandelt; es ist wahrscheinlich, dass auch Phosphor durch den Sauerstoffgehalt des ursprünglich vorhanden gewesenen Eisenoxyduls unter gleichzeitiger Bildung von Eisenchlorid zu Phosphorsäure (Phosphat) oxydirt werden kann. Der sehr bedeutende Phosphorsäuregehalt solcher Rückstände weist hierauf hin. Einstweilen aber gibt es kein Mittel, das Eisen zur Abscheidung der Sauerstoffverbindungen zu zerlegen und dabei jene Umsetzungen zu hindern. Wir werden uns daher vorläufig begnügen müssen, den Gesammtsauerstoffgehalt zu ermitteln. Auch daraus werden sich werthvolle Schlussfolgerungen ableiten lassen. Dass es trotzdem einmal gelingen werde, auch die ursprüngliche Form der vorhandenen Oxyde zu bestimmen, ist nicht unmöglich. (Vgl. S. 276.)

Mikroskopie des Eisens bespricht H. Wedding[3]), — das Krystallgefüge des Eisens, studirt an Roheisen G. Linck[4]), — Mikrostructur des Stahles nach A. Sauveur[5]).

Zur gleichzeitigen Härtebestimmung einer Reihe von Probirstücken will C. A. Caspersson (D. R. P. Nr. 67 278) den elektrischen Strom verwenden[6]).

Die Untersuchung der Kladnoer Brückenbaumaterialien beschreibt sehr ausführlich H. Gollner[7]).

1) Bergjournal 1892 S. 72.
2) Stahl und Eisen 1893 S. 293.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 974.
4) Stahl und Eisen 1893 S. 243.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 524.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 149.
7) Techn. Bl. 24 S. 1.

Untersuchung von Hochofenschlacke. Textor[1]) benutzt, um den Gang der Hochöfen beaufsichtigen zu können, die bekannten Verfahren in folgender Weise: In drei Bechergläser, welche mit S, $SiO_2$ und CaO bezeichnet sind, werden 0,5, 0,5 und 1,325 Grm. Schlacke gewogen. Zu den Bechern $SiO_2$ und CaO werden 20 bis 25 Kubikcentim. heisses Wasser gefügt und zur Vertheilung der Schlacke umgeschüttelt. Die Becher werden auf die Flamme gebracht, zum Sieden erhitzt, zu Becher $SiO_2$ 10 Kubikcentim. verdünnte Salzsäure (1 : 1) und zu Becher CaO 20 Kubikcentim. Salzsäure gefügt. Zur besseren Lösung werden die Gläser umgeschüttelt, sodass die Schlacke sich nicht festsetzt. Der Inhalt des Bechers $SiO_2$ wird dann über der Flamme thunlichst eingedampft, auf der Platte unter Zufügung von 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure zur Trockne gebracht und dann auf einer Asbestscheibe bis zur Entfernung der Säuredämpfe erhitzt. Währenddessen wird der CaO-Becher von der Flamme genommen, mit 15 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure und 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure versetzt und mit kaltem Wasser auf etwa 300 Kubikcentim. verdünnt. Hierauf wird 25 Kubikcentim. conc. Ammoniak in kleinen Mengen hinzugefügt; das langsame Zusetzen des Ammoniak ist nothwendig, um zu verhindern, dass Magnesia mitgerissen wird. Der Niederschlag sammt Flüssigkeit wird in einen Maasskolben von 530 Kubikcentim. gebracht und dieser zur Marke aufgefüllt. Der Kolbeninhalt wird durch ein trockenes Filter gegossen; vom Filtrat werden 250 Kubikcentim. = 0,625 Grm. Schlacke in einen Becher, MgO bezeichnet, gebracht und 200 Kubikcentim. = 0,5 Grm. Schlacke in einen mit CaO bezeichneten Becher gebracht. Die Flüssigkeiten der beiden Bechergläser werden zum Sieden gebracht, worauf dem MgO-Becher 25 Kubikcentim. und dem CaO-Becher 20 Kubikcentim. gesättigter Ammoniumoxalatlösung zugefügt werden. Nach einigen Minuten Aufkochen wird der MgO-Becher zum Abkühlen in's Wasser gestellt; währenddessen wird das Calciumoxalat im CaO-Becher abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, vom Filter wieder in's Becherglas gespritzt und mittels heissen Wassers und 15 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht; die Lösung wird hierauf mit Permanganat titrirt. Inzwischen ist die Magnesialösung abgekühlt; sie wird jetzt in einen Maasskolben von 300 Kubikcentim. gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird durch ein trockenes Filter gegossen und 240 Kubikcentim. = 0,5 Grm. Schlacke aufgefangen. Diese wird in ein Becherglas, welches vorher mit 10 Kubikcentim. Natriumphosphatlösung (30 Grm. in 250 Kubikcentim.) und 15 Kubikcentim. concentrirtem Ammoniak beschickt ist, gegossen. Durch Durchblasen von Luft wird die Lösung etwa 10 Minuten lang in Bewegung erhalten. — Inzwischen ist der Inhalt des $SiO_2$-Bechers zur Trockne gebracht; zur schnellen Abkühlung wird er in einem Drahtring aufgehangen, hierauf 15 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure zugefügt und der Becher auf die

1) Analyst 1893 S. 257.

heisse Asbestplatte gestellt. Nun folgt die Abfiltrirung des Magnesianiederschlages und dessen Auswaschung mit verdünntem Ammoniak. Das nasse Filter wird in einen Tiegel gebracht und mit kleiner Flamme vorsichtig gekohlt. Der Tiegel wird hierauf von der Flamme genommen und der Niederschlag mittels Durchstossens des gekohlten Filters auf den Boden des Tiegels gebracht. Der Tiegel wird nachher auf volle Flamme gesetzt, worauf der Rückstand sich rein weiss brennt. Nun werden dem $SiO_2$-Becher 25 Kubikcentim. heisses Wasser zugefügt und die Flüssigkeit einige Minuten siedend erhalten. Dann wird sie durch ein Filter gegossen und der Becher fünfmal mit heissem Wasser ausgespült. Dies Filtrat, welches sämmtliche Thonerde enthält, wird in einem besonderen Becherglase aufgefangen. Der Rest der noch im Becherglase befindlichen Kieselsäure wird nun auf das Filter gebracht und dann geglüht und gewogen. Die Thonerdelösung wird zum Sieden erhitzt, mit kleinen Mengen Ammoniak allmählich übersättigt, worauf der Niederschlag sofort abfiltrirt wird. Das Abfiltriren geschieht am besten durch Saugen. Nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen ist, lässt man die Saugvorrichtung etwa 1 Minute wirken; hierdurch zieht sich der Niederschlag bedeutend zusammen und bekommt Risse, wodurch sich derselbe bedeutend schneller auswaschen lässt. Fünfmaliges Auswaschen mit heissem Wasser genügt vollkommen. Die so erhaltene Thonerde enthält das Eisen der Schlacke. Dieses kann in der Regel wegen seiner geringen Menge vernachlässigt werden; soll es aber berücksichtigt werden, so bestimmt man es durch Titrirung einer Auflösung von 1 Grm. Schlacke. — Zur Bestimmung des Schwefels wird der S-Becher mit 150 Kubikcentim. heissem Wasser und etwas Stärkelösung versetzt; darauf fügt man 15 Kubikcentim. Jodlösung (1 Kubikcentim. = 0,1 Proc. Schwefel) und 20 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure zu und rührt um. Die in der Schlacke vorhandene kleine Menge Mangan findet, weil überflüssig, bei diesem Verfahren keine Berücksichtigung.

## 2. Eisengewinnung.

Bildung von Eisenerzlagerstätten nach J. H. S. Vogt[1]).

Die Form der Eisenerzlagerstätten in Hüttenberg, Kärnten, beschreibt A. Brunlechner[2]).

Der Gellivara-Erzberg wird beschrieben[3]). Durchschnittsanalysen schwedischer Eisenerze.

---

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 38.
2) Zeitschrift f. prakt. Geolog. 1893 S. 301 u. 319.
3) Sveriges geol. undersöking; Stahl und Eisen 1893 S. 801 u. 821.

| Name des Werks | Name der Grube | $Fe_2O_3$ | $Fe_3O_4$ | FeO | MnO | MgO | CaO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | Fe | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Avesta-Stahlhütte . . | Örling . . . . | 47,54 | — | 11,58 | 0,13 | 1,52 | 1,16 | 1,89 | 35,27 | 42,29 | 0,021 |
| | Knaper . . . | — | 61,86 | 4,01 | 0,19 | 0,29 | 6,22 | — | 25,63 | 46,42 | 0,020 |
| | Granrot . . . | — | 70,09 | 1,03 | 7,38 | 4,46 | 2,70 | 0,14 | 2,20 | 51,56 | 0,0025 |
| | Gröndal . . . | — | 70,43 | 3,09 | 4,00 | 5,19 | 3,00 | 2,00 | 7,40 | 53,40 | 0,002 |
| | Jönvik . . . | — | 73,92 | 0,41 | 6,77 | 2,30 | 2,76 | 1,83 | 10,42 | 53,85 | 0,020 |
| Bofors-Sullspång . . | Rösberg . . . | — | 70,35 | 2,60 | 0,09 | 6,74 | 2,64 | 1,40 | 13,62 | 52,96 | 0,010 |
| | Slotterberg . . | — | 76,19 | 1,81 | — | 3,24 | 3,10 | 1,87 | 11,60 | 56,58 | 0,006 |
| | Timansberg . . | — | 75,82 | 1,67 | 0,10 | 4,10 | 1,60 | 1,44 | 14,10 | 56,20 | 0,0075 |
| | Svartberg . . . | — | 79,75 | — | 0,45 | 2,16 | 1,62 | 1,14 | 14,90 | 57,70 | 0,0075 |
| | Åsboberg . . . | 78,94 | 8,29 | — | 0,07 | 1,17 | 2,00 | 2,98 | 6,20 | 61,26 | 0,0195 |
| | Striberg . . . | 7,00 | 85,75 | — | 0,13 | 0,83 | 0,40 | 1,88 | 4,00 | 67,00 | 0,014 |
| Fagersta Eisen- und Stahlhütte . . . . | Granrot . . . | 74,34 | 9,03 | — | 8,30 | 0,96 | 2,26 | 0,26 | 1,34 | 58,58 | 0,0025 |
| | Stortägt . . . | 39,29 | 33,97 | — | 0,54 | 0,96 | 1,90 | 0,50 | 22,90 | 52,10 | 0,004 |
| | Storgrufvan . . | — | 66,41 | 5,85 | 6,97 | 4,00 | 2,12 | 0,42 | 1,54 | 52,64 | 0,0015 |
| Forsbacha Eisenhütte . | Kungsgrufvan . | 0,71 | 91,15 | — | 0,10 | 1,04 | 1,84 | 1,46 | 3,10 | 66,50 | 0,0025 |
| | Harmsarf . . . | — | 71,24 | — | 0,27 | 2,02 | 6,14 | 2,28 | 15,06 | 51,59 | 0,026 |
| | Flogberg . . . | — | 62,55 | 1,54 | 0,20 | 7,24 | 7,80 | 1,00 | 19,34 | 46,50 | 0,004 |
| | Bispberg . . . | 7,23 | 74,57 | — | — | 0,54 | 0,80 | 0,96 | 14,87 | 59,06 | 0,009 |
| | Kärrgrufvan . . | — | 77,33 | — | 0,23 | 2,99 | 5,50 | 0,58 | 11,80 | 56,00 | 0,0065 |
| | Kolningsberg . | — | 60,27 | 5,09 | 6,52 | 4,86 | 4,00 | 1,02 | 3,90 | 47,60 | 0,004 |
| Kohlsva-Eisenhütte . . | Stripa . . . . | 62,71 | 13,08 | — | 0,14 | 1,98 | 1,24 | 1,35 | 20,03 | 53,38 | 0,007 |
| | Strässa . . . | 5,03 | 64,51 | — | 0,45 | 0,89 | 2,58 | 1,36 | 25,73 | 49,48 | 0,006 |
| | Haggrufvan . . | 23,43 | 49,07 | — | 0,09 | 7,94 | 3,72 | 2,48 | 8,15 | 52,57 | 0,003 |
| | Timansberg . . | — | 82,40 | 2,73 | 0,11 | 2,04 | 1,19 | 3,13 | 8,47 | 61,79 | 0,005 |
| Laxå-Eisenhütte . . . | Striberg . . . | 62,69 | 13,25 | — | 0,05 | — | 0,90 | — | 22,90 | 53,48 | 0,014 |
| | Dalkarlsberg . . | 70,57 | 14,09 | — | 0,20 | 4,32 | 2,60 | — | 8,36 | 59,60 | 0,043 |
| | Dalkarlsberg . . | 12,43 | 71,25 | — | 0,11 | 3,35 | 0,60 | 1,96 | 9,20 | 60,30 | 0,089 |
| Söderfors-Eisen- und Stahlhütte . . . . | Dannemora S. . | — | 75,96 | 0,06 | 1,00 | 2,27 | 5,20 | 1,28 | 12,80 | 55,10 | 0,003 |
| | Dannemora M. . | — | 77,40 | — | 1,60 | 5,50 | 4,00 | 0,50 | 5,75 | 56,05 | 0,003 |
| | Brunna . . . | — | 74,37 | 0,45 | 0,15 | 3,21 | 2,20 | 2,42 | 16,40 | 54,20 | 0,010 |
| | Vigelsbo . . . | — | 74,49 | 0,84 | 0,37 | 4,18 | 4,30 | 2,30 | 12,50 | 54,59 | 0,007 |
| Österby . . . . . | Dannemora N. . | — | 65,86 | 1,43 | 0,89 | 4,34 | 7,62 | 1,08 | 15,32 | 48,80 | 0,001 |

Die Eisenerz- und Bleierz-Lagerstätten im östlichen Spanien beschreibt J. P. y Allue[1]. — Ueber den Eisenerzbergbau Spaniens werden Mittheilungen gemacht[2]. Erze aus den Gruben der Orconera Iron Company enthielten:

| | Campanil | Rubio | Rubio | Rubio-stücke | Rubio-Gruben-klein |
|---|---|---|---|---|---|
| Eisenoxyd | 78,03 | 79,96 | 78,28 | 80,07 | 78,51 |
| Thonerde | 0,21 | 1,44 | 1,15 | 0,85 | 1,95 |
| Manganoxydul | 0,86 | 0,70 | 0,74 | 1,21 | 1,54 |
| Kalk | 3,61 | 1,00 | 0,50 | 0,63 | 0,51 |
| Magnesia | 1,65 | 0,55 | 0,02 | 0,30 | 0,20 |
| Kieselsäure | 5,91 | 8,10 | 8,80 | 7,50 | 8,80 |
| Schwefelsäure | 0,01 | 0,10 | 0,05 | — | — |
| Schwefel | Spur | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,08 |
| Phosphorsäure | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,022 | 0,035 |
| Kohlensäure | 5,00 | — | — | — | — |
| Wasser | 4,60 | 8,25 | 10,55 | — | — |
| Kupfer | — | — | — | — | 0,008 |
| Glühverlust | — | — | — | 9,53 | 7,87 |
| Metallisches Eisen | 54,62 | 55,97 | 58,80 | — | — |

Mesabi-Eisenerzlagerstätten in Minnesota beschreibt H. Wedding[3].

Erzaufbereitung in Maiern mit besonderer Berücksichtigung der elektromagnetischen Extraction beschreibt J. Billek[4].

Magnetische Scheidung von Eisenerzen in Nordamerika beschreibt H. Stefan[5].

Elektromagnetische Anreicherung von Eisenerzen beschreibt A. Sjogren[6].

Pulverförmige Kiesabbrände werden nach N. Henzel (D. R. P. Nr. 71 203) durch Vermischen mit Thonerdesilicat zur Verhüttung im Hochofen geeignet. Die gleichförmig gemischte Masse erhärtet an der Luft oder beim Erhitzen in der Gichtflamme sehr rasch. Die Menge des erforderlichen Thonerdesilicats, bez. Lehms, richtet sich nach der Menge des Siliciums, welche in das Eisen gebracht werden soll. Sollen z. B. genannte Hüttenprodukte mit anderen Erzen auf siliciumarmes Eisen verhüttet werden, so genügt ein Zusatz von 5 Proc. Thonerdesilicat. Will man jedoch aus jenen phosphorfreien Oxyden vorzügliches Hämatiteisen erblasen, so rührt man etwa 10 Proc. Thonerdesilicat ein, und man erhält dabei in den erhärteten Klumpen einen „Rotheisen-

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1893 S. 73.
2) Stahl und Eisen 1893 S. 603 u. 647.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 374.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. *39 u. 54.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 377.
6) Stahl und Eisen 1893 S. 675.

a 59 bis 60 Proc. Eisen und 10 bis 11 Proc. unlöslichem
Für die Herstellung von Siliciumeisen dagegen mit
mehr Silicium werden diese Oxyde durch Einrühren von
Thonerdesilicat zu einem vorzüglichen Erz. Ein solches
t 45 bis 46 Proc. Eisen, 29 bis 30 Proc. unlöslichen Rück-
ren von Phosphor.

rstellung von Ziegeln aus pulverigen Eisen-
Kiesabbränden verwenden Schüchtermann und
R. P. Nr. 64 264) als Bindemittel gepulverte Thomas-
e den Erzen oder Metallrückständen anhaftende Feuchtig-
den meisten Fällen, dem Schlackenmehl die nöthige Binde-
Das Gemenge wird gepresst, und können die so herge-
ttes ohne weiteres Trocknen dem Schmelzofen aufgegeben
Briquettes sintern sofort, bleiben noch bei Weissglühhitze
t und tropfen bei Schmelzhitze ab.

bränd e werden von dem Georgs-Marien Berg-
Hüttenverein (D. R. P. Nr. 69 345) mit feinpulve-
igen Bindemitteln gemischt, dann zu Steinen gepresst
Insbesondere geeignet für diesen Zweck sind die Rück-
linölfabrikation und die bei der Gasfabrikation benutzte
asse, welche, in hohem Grade eisenhaltig, wegen ihrer
Beschaffenheit aber allein zur Verhüttung nicht ge-

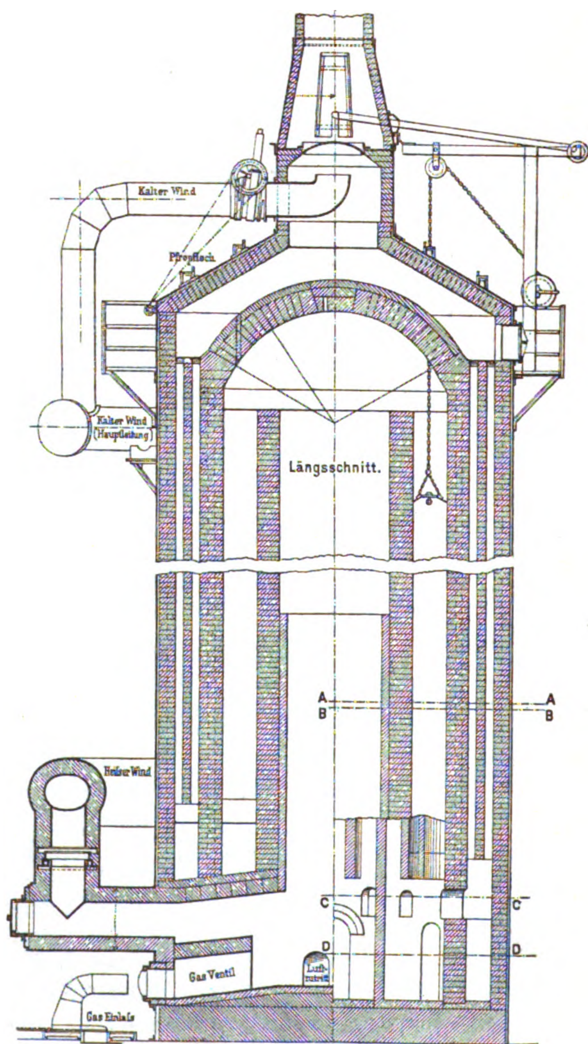
ofen mit Gasfeuerung beschreibt R. C. Greer[1]).
gehalt von Holz und Holzkohlen nach H. Zimmer-
S. 3). — Koksmesser zur Erzielung gleichmässiger
schreibt C. Wülbern[3]).

derhitzungsapparat von Mc. Clure und Ams-
n äusseren Mantel, dessen Decke einen abgestumpften
elcher den Schornsteinaufsatz trägt. Das innere Gemäuer
ge Feuerzüge eingetheilt. Als Verbrennungskammer dient
ittlern Zuges, der sich bis an den oberen, den Boden des
nraumes bildenden Gewölbebogen erstreckt. Von da
erer Feuergang, welcher, um die Heizfläche zu erhöhen,
ngesetzte Wände in eine Anzahl Kammern getheilt ist,
Ofensohle nieder. In dem unteren Theile dieses mittleren
d Oeffnungen angebracht, welche die Gase gleichmässig
ren ringförmigen Zug überführen. Im Querschnitte $C$
haben diese Oeffnungen 23 Centim. Breite und 46 Centim.
schnitte $D$ dagegen 46 Centim. Breite und 1,06 Meter
eser äussere Zug ist durch verticale Wände in eine grosse

Manufact. 1893 S. *947.
ft f. angew. Chemie 1893 S. 426.
d Eisen 1893 S. *551.
Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 147.

Anzahl Kammern getheilt, aber diese Radialwände endigen bereits über den Oeffnungen, welche von dem mittleren Feuerzuge zu dem äusseren führen. Auf diese Weise erhält der äussere Feuerzug an seinem unteren

Fig. 47.




Ende eine ununterbrochene rundlaufende Eintrittskammer. Ueber dem Gewölbebogen ist ein Kamin angebracht, versehen mit einem Abschlussventil, durch welchen die Verbrennungsprodukte abgezogen werden. Um die

u befördern, ist an der Sohle des Ofens eine Oeffnung für
gesehen. Auf derselben Sohle erfolgt auch der Gaseintritt.

anzu-
unächst
vorrich-
rnsteine
Heiss-
hlossen
ngsgas,
frischer
hle des
rt. Von
e Gase
ug auf,
e Kam-
elzuges
durch
Seiten-
äussere
intritts-
usseren
durch
rn wie-
in den
enraum.
bis auf
sch be-
erhitzt,
s- und
hemmt,
Schorn-
en und
ftkanal,
er Sohle
en Zug
et, des-
chieber,
en die
n den
enraum
hier
e kalte
kehrtem

Fig. 48.

Schnitt durch den Ofen.

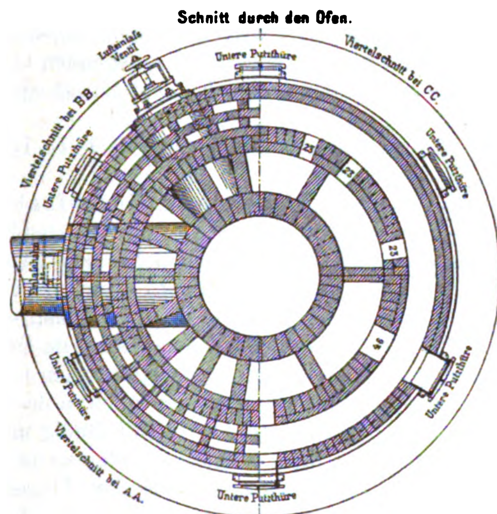
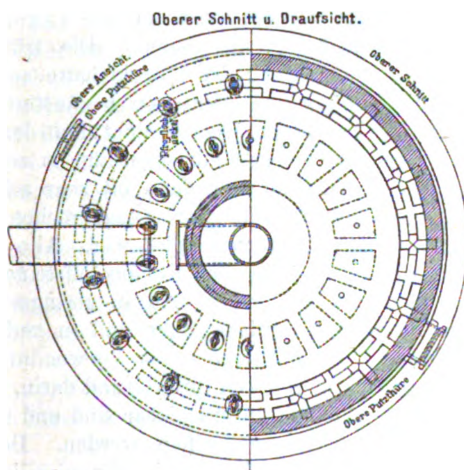



Fig. 49.

Oberer Schnitt u. Draufsicht.




r die Verbrennungsprodukte strömend, zur Sohle des Ofens
ch die aufgespeicherte Wärme in den Kammern erhitzt zu
Winderhitzer bewährt sich in nordamerikanischen Hütten.

Steinerne Winderhitzer von H. Kennedy bespricht W. C. Coffin[1]). W. Raymond bemerkt dazu, für Anthracithochöfen seien eiserne Winderhitzer vorzuziehen.

Bodenstein für Schachtöfen von H. Bansen (D. R. P. Nr. 70 906) hat zwei Gruppen versetzt über einander angeordneter, halbkreisförmiger Kanäle, welche an dem einen Ende geschlossen sind und an dem anderen in einen tiefer liegenden Querkanal einmünden, zum Zweck der Fortleitung von Blei bei Eisenhochöfen unter Vermeidung der Oxydation.

Hochöfen von Ria sind nach P. Duthu[2]) mit Blechumkleidungen versehen.

Kohlenstoffsteine im Hochofenbetrieb. Nach Th. Jung[3]) werden die Bodensteine bald verzehrt, während sich die Gestellwandungen gut halten. Im Boden sollen daher möglichst grosse Steine verwendet werden, damit sie nicht gehoben werden. Jung bezweifelt, dass die Kohlensäure im Gestell die Kohle vergast. — Nach Hupertz haben sich in Mechernich die Kohlenstoffsteine im Gestell der Bleischachtöfen bewährt. Der aus Kohlenstoffsteinen hergestellte Tiegel verändert sich nicht oder nur wenig in seiner Form, da diese Steine sich gegen die Hitze und die Schmelzprodukte vollständig indifferent verhalten und infolgedessen auch das aus Scharmottsteinen aufgeführte Gestell des Ofens schützen. Früher, als man noch den Tiegel aus Gestübbe anfertigte, wurde dieses sehr bald weggeschmolzen, infolgedessen auch das Mauerwerk des Gestelles zerstört, und die Schlacke brach oft durch. Seit der Anwendung von Kohlenstoffsteinen ist dies auf der Mechernicher Bleihütte nie mehr vorgekommen und die Tiegel halten sich während einer Ofenreise vollständig unversehrt. Die frühere Benutzung von Gestübbe zur Anfertigung des Tiegels hatte auch den Nachtheil, dass dadurch die Bildung von Ofensauen begünstigt wurde, welche oft solche Ausdehnung gewannen, dass sie nicht allein den Tiegel ausfüllten, sondern auch in das Mauerwerk eindrangen und es zerstörten. Das Ausbrechen einer solchen Ofensau war dann oft sehr schwierig und kostspielig, da nicht selten das Gestell ganz weggebrochen werden musste, was mit keiner geringen Gefahr verbunden war. Alle diese Uebelstände sind nun durch die Anwendung der Kohlenstoffsteine beseitigt, die Ofensauen bilden sich nur noch selten und in geringerem Maasse, und die Oefen werden jetzt mit weniger Mühe und in verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeräumt. Diese Vortheile der Verwendung der Kohlenstoffsteine in den Bleischachtöfen haben ihren Grund darin, dass diese Steine bei hoher Temperatur gänzlich unschmelzbar sind und weder von saurer noch von basischer Schlacke angegriffen werden. Der beim Bleihüttenprocess sich bildenden sauren Bleischlacke (Singulosilicat) widerstehen die Kohlen-

1) Stahl und Eisen 1893 S. 187.
2) Bull. soc. ind. miner. 1892 II, S. 373; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 160.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 279.

stoffsteine vollständig. Die beim Ausräumen des Schachtofens sich aus dem Tiegel leicht lostrennenden Kohlenstoffsteine sind infolge ihrer Porosität mit Blei durchdrungen, also ähnlich wie die Abstichmasse bei den Hochöfen; sie lassen sich aber dadurch, dass man sie mit der gewöhnlichen Beschickung im Schachtofen durchsetzt, ohne Schwierigkeit entbleien, wobei der in ihnen enthaltene Kohlenstoff den als Zuschlag erforderlichen Koks ersetzt. — Wenn also die Kohlenstoffsteine in Bleiöfen sich so vorzüglich bewähren, dann ist jede Beängstigung ausgeschlossen, dass sie in Hochöfen sich nicht bewähren sollten, wo sie viel weniger auszuhalten haben. Jung glaubt daher, dass man wieder allgemein auf die Kohlensteine zurückkommen werde, weil man doch schon manche Erfahrung gemacht und werthvolle Verbesserungen in der Fabrikation der Steine durchgeführt hat. Aber auch schon deshalb, weil alle diejenigen Werke, die nach kurzer Zeit ihren Kohlenstoffbodenstein verloren und als Ersatz dafür beim Ausblasen eine recht anständige sogen. Hochofensau finden werden, nunmehr in der glücklichen Lage sein dürften, auf dieser Hochofensau als Bodenstein ihren Hochofen aufzubauen. Um also die nach dem Ausblasen blossgelegte Hochofensau (letztere in diesem Falle je grösser, desto besser) wird ein eng anschliessender Mauerkörper entweder aus Kohlenstoffsteinen allein oder aus Kohlenstoffsteinen in Verband mit feuerfestem Material aufgeführt. Diese vereinigte Unterlage, auf welcher nunmehr die Mauermassen von Gestell und Rast zu ruhen kommen, erhält den Durchmesser des früher üblichen Bodensteines und wird gut verankert. Dann sind alle Vortheile auf die zweckmässigste und billigste Weise bestens benutzt.

Kohlenziegel in schwedischen Hochöfen haben sich nach Wiborgh [1]) nicht sonderlich bewährt, für Bleiöfen gar nicht.

Wirkung des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Eisen und Mangan. Nach Guntz und Särnström [2]) wird Kohlenoxyd durch Eisenschwamm bei etwa 500° zerlegt nach



$$Fe + CO = FeO + C.$$

Schwammförmiges Mangan zerlegt bei 400° Kohlenoxyd nach



$$Mn + CO = MnO + C.$$

Bei sehr hohen Temperaturen ist die Reaction umgekehrt. Aus früheren Versuchen (J. 1883. 53) ist zu schliessen, dass im Hochofen die Kohlenstoffabscheidung nach der Formel



$$2FeO + CO = Fe_2O_3 + C$$

oder besser



$$3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$$

stattfindet, da metallisches Eisen in diesem Theile des Hochofens noch nicht vorhanden sein kann.

Die Verbrennung im Gestell des Hochofens untersuchte W. van Vloten [3]). Das Gas strömte durch ein 4 Millim. weites

1) Jernkont. Annal. 1893 S. 19.
2) Tekn. Tidskr. 1893 S. 61.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 26.

Kupferröhrchen *a* (Fig. 50) aus, welches an der Wand eines 5 Centim. weiten Gasrohres mit Schlagloth angelöthet war. Das Kühlwasser fliesst durch ein 2 Centim. weites Gasrohr zu, umspült das Kupferrohr und läuft in dem ringförmigen Raum zwischen Zuführungs- und Hauptrohr wieder ab. Letzteres ist mit einem starken Flantsch und Deckel versehen, so dass man die ganze Vorrichtung mittels eines vorgesetzten Holzknüppels durch Hammerschläge in den Ofen hineintreiben kann; das Hauptrohr hat eine Länge von 2,20 Meter. Das Gestell des Ofens, an welchem die Versuche gemacht wurden, ist in Fig. 51 und 52 im Grundriss und Aufriss dargestellt. Der Ofen ist 20 Meter hoch, hat 6 Meter Kohlen-

Fig. 50.

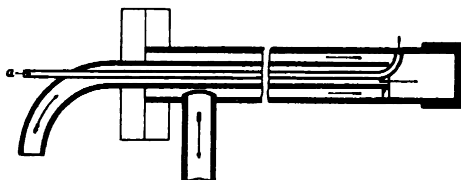



Fig. 51.

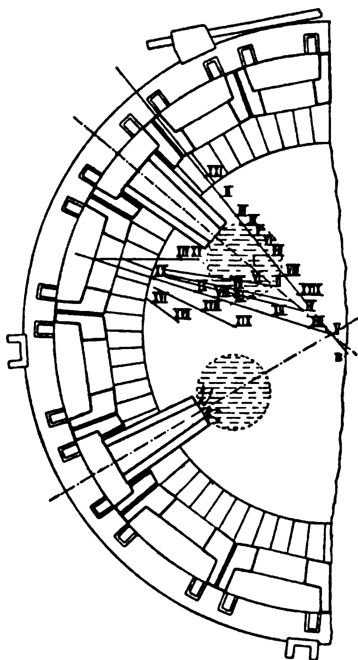
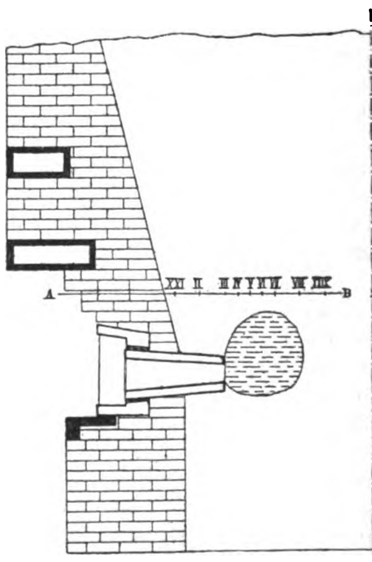


Fig. 52.




sack- und 3 Meter Gestellweite. Die Formzone ist mit einem geschlossenen Ring von Kühlkasten aus Bronze umgeben; man kann

daher das Gasrohr leicht in allen Richtungen ohne Betriebsstörung durch die Oeffnungen in den Kästen in das Gestell einführen, ferner kann man, da Kästen und Formen stets richtig liegen, bis auf wenige Centimeter genau berechnen, von welcher Stelle im Ofen das Gas herrührt. Das Mauerwerk hinter den Kästen ist grösstentheils weggeschmolzen und durch einen dünnen Kohlenansatz ersetzt. Die meisten Gasproben wurden bei normalem Betrieb auf weisses Thomaseisen entnommen, hierbei producirte der Ofen etwa 130 Tonnen täglich; auf 1000 Kilogrm. Roheisen kamen durchschnittlich etwa 920 bis 940 Kilogrm. Koks mit 9,5 bis 10 Proc. Asche, 600 Kilogrm. Puddel- und Schweissschlacken, 1780 Kilogrm. Erz und 620 Kilogrm. Zuschlag. Es wurde durch 5 Formen von 120 Millim. lichter Weite mit 5 Pfund Windpressung bei einer Windtemperatur von 650° bis 750° geblasen. Einige Proben wurden beim Betrieb auf graues Thomaseisen mit 2 Proc. Silicium genommen, hierbei betrug die Produktion etwas über 100 Tonnen bei einem Koksverbrauch von 1000 Kilogrm.; Möller, Windpressung und Temperatur waren ähnlich wie oben, aber die 5 Düsen hatten nur 110 Millim. lichte Weite. Ueberdies sind noch einige Proben beim Betrieb auf weisses Stahleisen mit 5 Proc. Mangan analysirt worden. In der folgenden Tabelle (S. 230 u. 231) sind die Resultate der Gasanalysen zusammengestellt, die römischen Ziffern bezeichnen die auf der Zeichnung angegebenen Stellen der Probeentnahme.

Die Gasproben Nr. 1 bis 33 wurden in einer durch die Mitte der Formen gelegten wagerechten Ebene genommen, bei Entnahme der Proben Nr. 34 bis 36 war das Rohr schräg nach unten geneigt, bei den Proben Nr. 37 bis 46 endlich wurde das Rohr durch ein in das Mauerwerk gebohrtes Loch 630 Millim. oberhalb der Formmitte wagerecht in den Ofen getrieben. — Die Verbrennung war somit stets auf einen kleinen Raum beschränkt. Trotzdem der Wind mit einer Geschwindigkeit von etwa 250 Meter in der Sekunde ausströmte, wurde die äusserste Grenze, wo freier Sauerstoff vorkam, etwa 600 Millim. vor der Form gefunden; 630 Millim. oberhalb der Formmitte konnte in keiner Probe freier Sauerstoff nachgewiesen werden. In Fig. 51 und 52 wird die wagerechte und lothrechte Projection des Raumes, in welchem bei normalem Betrieb auf weisses Thomaseisen freier Sauerstoff vorkommt, durch wagerechte Schraffur gekennzeichnet. Sehr häufig muss dieser Raum viel kleiner gewesen sein. Von einer Entstehung der Oberhitze durch Verbrennung an unrechter Stelle kann jedenfalls keine Rede sein. Der Sauerstoff des Windes wird auch beim Betrieb mit hocherhitzter Luft zunächst zur Bildung von Kohlensäure völlig verbraucht, ehe Kohlenoxyd entsteht; Sauerstoff und Kohlenoxyd finden sich nur in wenigen Proben (Nr. 3, 14, 19) zusammen und dann nur in geringen Mengen; dieses Zusammenvorkommen erklärt sich aber leicht dadurch, dass die Windpressung mit den Hüben der Gebläsemaschine fortwährend kleine Schwankungen macht, so dass, wenn in dem einen Augenblick der Sauerstoff vorwiegt, er im nächsten fehlt. — Freien Wasserstoff findet man in

| Datum | Wo ent-nommen | Lfde. Nr. | Producirte Eisensorte | Vol. O | Vol. $CO_2$ | Vol. CO | Vol. H | Rest = N | Vol. O auf 1000 N | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Proben im Formniveau entnommen.** | | | | | | | |
| 14./5. | I | 1 | Thomaseisen | 9 3/4 | 8 1/4 | — | 4 | 78 | 231 | |
| 21./11. | I | 2 | " | 13 | 6 | — | 3/4 | 80 1/2 | 236 | |
| 18./5. | II | 3 | " | 1 1/2 | 15 | 1 1/2 | 1 3/4 | 80 1/4 | 216 | |
| 24./10. | II | 4 | Stahleisen | — | — | 32 1/2 | 1 3/4 | 65 3/4 | 243 | Kurz vor dem Hängen |
| 19./11. | II | 5 | Thomaseisen | — | 7 3/4 | 19 | 3/4 | 72 1/2 | 238 | |
| 22./11. | II | 6 | " | — | 3 1/4 | 25 1/2 | 1 | 70 3/4 | 212 | Ofengang sehr gar, viel Gegendruck |
| 23./11. | II | 7 | " | — | 11 3/4 | 9 1/4 | 1/2 | 78 1/2 | 209 | |
| 23./5. | III | 8 | " | — | 2 | 28 1/2 | 4 | 65 1/2 | 248 | |
| 29./7. | III | 9 | Graues Thomaseisen | — | 2 1/2 | 28 1/4 | 2 1/4 | 67 | 248 | |
| 25./6. | IV | 10 | Thomaseisen | — | 2 1/4 | 30 1/4 | 3 | 64 1/2 | 268 | |
| 21./6. | V | 11 | " | — | — | 37 | 3 | 60 | 308 | Mittelpunkt des Gestells |
| 18./11. | V | 12 | " | — | 1/2 | 38 | 2 | 59 1/2 | 328 | " " " |
| 18./5. | VI | 13 | " | 7 3/4 | 10 1/4 | — | 2 | 80 | 225 | |
| 19./11. | VI | 14 | " | 3 | 14 1/4 | 1 1/2 | 3/4 | 80 1/2 | 224 | |
| 22./11. | VI | 15 | " | — | 11 3/4 | 10 | 1 | 77 1/4 | 217 | Ofengang sehr gar, viel Gegendruck |
| 23./11. | VI | 16 | " | — | 13 1/2 | 6 | 1/4 | 80 1/4 | 205 | |
| 23./5. | VII | 17 | " | 6 | 12 1/3 | — | 2 | 79 2/3 | 230 | |
| 29./7. | VII | 18 | Graues Thomaseisen | 4 | 12 3/4 | — | 1 1/3 | 82 | 204 | |
| 25./6. | VIII | 19 | Thomaseisen | 3 1/2 | 13 | 1 | 1 3/4 | 80 3/4 | 211 | |
| 25./5. | IX | 20 | " | — | 4 | 25 | 3 1/4 | 67 3/4 | 244 | |
| 21./6. | X | 21 | " | — | 8 | 17 1/4 | 2 | 72 3/4 | 229 | |
| 25./5. | XI | 22 | " | — | 15 1/2 | 4 | 2 | 78 1/2 | 223 | |
| 17./10. | XI | 23 | Stahleisen | — | 6 1/2 | 19 | 2 | 72 1/2 | 221 | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16./6. | XIX | 31 | Thomaseisen | — | — | 33¾ | 1¾ | 64½ | 262 | Mitten zwischen 2 Formen |
| 24./10. | XX | 32 | Stahleisen | — | — | 40 | 1¾ | 58¼ | 343 | Kurz vor dem Hängen |
| 18./11. | XX | 33 | Thomaseisen | — | — | 45¼ | 2 | 52¾ | 421 | |
| **Proben unterhalb des Formniveaus entnommen.** | | | | | | | | | | |
| 16./7. | II | 34 | Thomaseisen | — | 4 | 24¼ | ? | ? | ? | 340 Millim. unter Punkt II |
| 20./7. | XI | 35 | Graues Thomaseisen | — | ½ | 33¾ | 3 | 62¾ | 277 | 400 „ „ „ XI |
| 19./7. | XII | 36 | „ „ | — | — | 33 | 2 | 65 | 254 | 340 „ „ „ XII |
| **Proben auf der Linie A B 680 Millim. oberhalb des Formniveaus entnommen.** | | | | | | | | | | |
| 1./12. | XXI | 37 | Thomaseisen | — | — | 34¼ | ¾ | 65 | 263 | |
| 27./10. | XXII | 38 | „ | — | 3 | 27¼ | 2 | 67¾ | 245 | |
| 10./11. | XXIII | 39 | „ | — | 4 | 24½ | 2½ | 69 | 236 | |
| 7./12. | XXIV | 40 | „ | — | 6 | 19½ | ¾ | 73¾ | 213 | |
| 10./11. | XXV | 41 | „ | — | 5½ | 23 | 2½ | 69 | 246 | |
| 20./10. | XXVI | 42 | „ | — | 11 | 11¾ | 2 | 75¼ | 224 | |
| 1./12. | XXVI | 43 | „ | — | 7¼ | 17½ | ½ | 74¾ | 214 | |
| 5./11. | XXVII | 44 | „ | — | 3¾ | 27 | 2¾ | 66½ | 260 | |
| 7./12. | XXVIII | 45 | „ | — | 1 | 30 | 1 | 68 | 235 | |
| 5./11. | XXIX | 46 | „ | — | ½ | 33 | 2 | 64½ | 271 | |

allen Gasproben, die dem Hochofen entnommen werden, sowohl in denen, die noch viel freien Sauerstoff enthalten, als auch im Gichtgas, in letzterem sogar am meisten und zwar 4 bis 6 Volumenprocente. Vloten nimmt an, dass Wasserdampf beim Eintritt in den Ofen sofort zerlegt wird und dass der hierdurch gebildete, sowie der aus dem Koks stammende Wasserstoff ebenso wie der Stickstoff passiv durch die Beschickung strömt[1]). — Der grösste Theil des Ofeninhalts wird durch den Koks ausgefüllt; im Gestell, wo die übrige Beschickung grösstentheils geschmolzen ist, ist das Volumen derselben gegenüber dem Volumen des Koks sehr klein. Koks wird nur durch oxydirende Einflüsse aufgezehrt, gegen Hitze allein ist er widerstandsfähig. Hieraus folgt, dass am meisten Koks da wegbrennt, wo die Oxydation am stärksten ist, d. h. direct vor der Form. Dort, wo weder Sauerstoff noch Kohlensäure im Gas enthalten ist, bleibt der Koks wie er

1) Die Gasproben wurden in dem Thörner'schen Gasanalysenapparat auf Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff untersucht, sind daher leider nicht so genau, als es besonders zur Beurtheilung des Wasserstoffgehaltes erforderlich wäre; diese Schlüsse sind daher noch fraglich. F.

ist (abgesehen davon, dass ein kleiner Theil zur directen Reduction verbraucht wird); dies muss über einen grossen Theil des Gestellquerschnittes der Fall sein, die Proben Nr. 4, 11, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 37 ergaben gar keine Kohlensäure, sehr wenig war in Nr. 6, 8, 9, 10, 12, 20, 27, 38, 39, 44, 45, 46 enthalten. Man darf somit nicht annehmen, dass der Ofeninhalt über den ganzen Gestellquerschnitt gleichmässig sinkt, man muss sich vielmehr bei jeder Form einen Trichter denken, in welchem ein Theil der Beschickung herunterrutscht und zwar erfolgt das Sinken unmittelbar vor der Form am raschesten. Diese Trichter werden sich beim normalen Betrieb nach oben stark erweitern und sich nicht allzuhoch über den Formen miteinander vereinigen. Diese Betrachtungen über die Bewegung der Beschickung im unteren Theil des Hochofens werfen ein neues Licht auf die Entstehung des Hängens der Gichten. Anstatt die Bildung eines Gewölbes über dem ganzen Ofenquerschnitt anzunehmen, genügt es jetzt, Gewölbe über den einzelnen Trichtern vorauszusetzen, deren Bildung leicht begreiflich ist. Zunächst wird der untere Theil der Trichter verengt werden durch jede Zunahme der Verbrennung und infolge jeder beabsichtigten oder durch den Ofengang bedingten Abnahme der eingeblasenen Windmenge. Sehr heisser Wind sowie eine sehr hohe Temperatur des vor der Form herunterfallenden Koks wird den Querschnitt des Trichters verringern, ebenso wird er kleiner, falls viel Kleinkoks oder ausgeschiedener Kohlenstoff vor die Form kommt. Auch ist es möglich, dass die Wände der Trichter steiler sind, als gewöhnlich, wodurch der obere Theil desselben enger wird und die Trichter sich höher im Ofen vereinigen als sonst. Schlechter zerreiblicher Koks, mulmige Erze und starke Kohlenstoffausscheidung können einen Einfluss nach dieser Richtung hin ausüben. In beiden Fällen ist die Bildung von Gewölben, sei es durch gegenseitiges Einklemmen der Koksstücke, sei es durch feinen Kohlenstoff oder durch halb geschmolzenes Erz als Kitt, leicht denkbar. Ein Gewölbe, welches hauptsächlich aus Koks und Kohlenstoff besteht, kann durch Hitze nicht gelockert werden, sondern nur durch Oxydation. Während des Hängens nimmt aber die Windmenge mehr und mehr ab, jedenfalls deshalb, weil sich die Hohlräume in der ruhenden Beschickung mehr und mehr mit Kohlenstoff füllen, die oxydirende Kohlensäure bleibt weit unter den Gewölben und diese können nur dadurch zum Einfallen gebracht werden, dass man unterhalb derselben Platz schafft. Letzteres kann durch kalten Wind, durch sehr starke Windpressung oder durch Leerblasen des Gestelles nach aussen hin geschehen. Die Gewölbe über dem ganzen Ofenquerschnitt, welche bei Anwendung des letzten Mittels bisweilen im Ofen entstehen, werden jedenfalls nicht die Ursache, sondern eine Folge des Hängens sein. Am 24. October d. J. ging der fragliche Ofen sehr gar und sehr langsam, aber vollständig regelmässig; man nahm die Gasproben Nr. 4 und 32, $^1/_2$ Stunde später setzte sich die Beschickung im Ofen fest und blieb mehrere Stunden lang sehr fest hängen. Es ist anzunehmen, dass in

diesem Falle die Bedingungen, die später das Hängen verursachten, bei Entnahme der Gasproben schon gegeben waren. Die Probe Nr. 4, genommen an einer Stelle, wo bei Entnahme der Probe Nr. 3 die Sauerstoffgrenze lag, ergab 32½ Proc. Kohlenoxyd, keinen Sauerstoff und keine Kohlensäure, das Gas war in diesem Falle dort völlig machtlos den Koks anzugreifen. Der Trichter vor der Form war aussergewöhnlich eng und es ist nicht zu verwundern, dass kurz darauf die Beschickung sich darin festsetzte und nicht mehr nachrutschte.

Regenerirung der Hochofengase bespricht W. Schmidhammer[1]). Als durchschnittliche Zusammensetzung von Hochofengasen nimmt er an:

| | |
|---|---|
| Kohlensäure . . . | 8,5 Vol.-Proc. |
| Sauerstoff . . . . | 0,4 |
| Kohlenoxyd . . . | 28,1 |
| Stickstoff . . . . | 55,1 |
| Wasserstoff . . . | 7,1 |
| Methan . . . . . | 0,8 |

Je 100 Kilogrm. Hochofengase sollen mit 58,4 Kilogrm. Luft auf 400° vorgewärmt in einen mit Kohle gefüllten Schachtofen geblasen werden. Nach Gewichtsprocenten sollen die Gase enthalten:

| 100 Kilogrm. enthalten | Regenerirte Gase | Hochofengase |
|---|---|---|
| $CO_2$ . . . . . . | 1,4 | 13,6 |
| CO . . . . . . | 39,8 | 28,7 |
| H . . . . . . | 0,7 | 0,5 |
| $CH_4$ . . . . . . | 1,2 | 0,4 |
| $C_2H_4$ . . . . . | 0,2 | — |
| O . . . . . . | 1,4 | 0,5 |
| N . . . . . . | 55,3 | 56,3 |

Das regenerirte Gas soll für Stahlschmelzöfen werthvoll sein. (Hochofengase mit 7 Vol.-Proc. Wasserstoff sind für Kokshochöfen wohl kaum möglich. Zudem übersieht Schmidhammer ebenfalls, dass zur Reduction nicht nur Wärme, sondern auch eine hohe Temperatur von etwa 1000° erforderlich ist; seine Berechnungen entsprechen daher nicht der Wirklichkeit (vgl. S. 115). Uebrigens sind solche Berechnungen nach Gewichtsverhältnissen umständlicher und weniger übersichtlich als nach Raumverhältnissen, wie S. 112 ausgeführt, wobei Mol.-Gew. aller Gase in Kilogrm. = 22,3 Kubikm.)[2]).

Hochofenanlage in Buffalo wird beschrieben[3]).

Hochofenbetrieb in Amerika. E. C. Potter[4]) beschreibt besonders die Edgar Thomson- und South Chicago-Hochofen. Im Anthracitbetriebe, welcher anerkannt dem Hochöfner mehr Schwierigkeiten bietet, als irgend ein anderer, zeigen die Leistungen der Warwick-,

1) Stahl und Eisen 1893 S. 640.
2) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 679.
3) Iron Age 1893; Stahl und Eisen 1893 S. *552.
4) Stahl und Eisen 1893 S. 788.

Durham- und Franklin-Hochöfen und die gleichmässige Vortrefflichkeit der Arbeit der Thomas-Hochöfen, dass die Kokshochöfen nicht alle Ehre allein verdienen. Die Holzkohlenöfen nehmen eine besondere Stellung ein. Im Allgemeinen kommen sie nicht in scharfen Wettbewerb mit den Koks- und Anthracitöfen. Ihr Eisen hat besondere Eigenschaften und versieht einen Specialmarkt. Aus Rücksicht auf die Natur und die Beschaffbarkeit ihres Brennmaterialbedarfs liegen diese Oefen meistens seitab von den Industriemittelpunkten und sind grösstentheils für das allgemeine Auge verloren. Die Anlagen sind meist von veraltetem Typ und begrenzter Leistungsfähigkeit.

Den Betrieb von Holzkohlenhochöfen bespricht J. Hörhager[1]). Bei den Gasanalysen wurde nur Kohlensäure und Kohlenoxyd bestimmt; gefunden wurden 4,2 bis 11,7 Proc. Kohlensäure und 24,5 bis 33,6 Proc. Kohlenoxyd.

Die Wärmeverwendung im Hochofen besprach L. Bell[2]) (vgl. J. 1890. 270).

Schmelzversuche mit phosphorsäurehaltigen Eisenerzen. N. Kjelberg[3]) stellte Schmelzversuche in einem kleinen Hochofen mit 5 Eisenerzen an. Das Schmelzen der Erze erfolgte in der Weise, dass zuerst die Hälfte jeder der ersten drei Sorten bei garem Hochofengange sowohl bei stark saurer als auch bei ebensolcher basischen Beschickung durchgesetzt wurde; die andere Hälfte derselben wurde dann in gleichen Beschickungen mit höchst möglichen Gichtsätzen verblasen. Die beiden phosphorreichsten Erze mit 2,6 bez. 3,6 Proc. Phosphor, welche dann folgend vergichtet wurden, wurden in gleicher Weise wie jene in drei Gangarten verblasen: bei höchstmöglichem Gichtsatze, bei Gargange und bei sehr starkem Gargange, damit der Einfluss der Temperatur im Ofen bei höherem Phosphorgehalte der Beschickung deutlich in Erscheinung treten sollte. Bevor das Erz gesetzt wurde, wurde dasselbe zur Erleichterung der Reduktion im kleinen Hochofen von Hand zu grösserer Feinheit geschlagen. Die Windtemperatur wurde während der ganzen Versuchsreihe der Kohlenersparung halber bei etwa 225° erhalten. Veränderungen der Temperatur im Hochofen waren somit ausschliesslich Folgen der Vergrösserung oder Verkleinerung des Gichtsatzes. Das Tempo des Ofenganges wurde nicht öfter geändert, als wenn Zeichen beginnenden Rohganges dazu besondere Veranlassung gaben. Die Verkleinerung des Gichtsatzes zur Erzielung von Gargang erfolgte beim

Erze Nr. 1 mit 16,7 Proc.
Erze Nr. 2 mit 12,5 Proc.
Erze Nr. 3 mit 30,0 Proc.

des vorhergegangenen vollen Satzes. Die beiden phosphorreichsten Sorten Nr. 4 und 5 wurden zum Gargange um 40, zum starken Gargange

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1893 S. 1.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 582 u. 593.
3) Jernkont. Annal. 1892; Dingl. 1893 S. 207.

um 60 Proc. gegen den höchsten Gichtsatz vermindert aufgegichtet. — Von jeder Beschickung wurde eine $^3/_4$ bis ganze Ofenfüllung durchgesetzt; inmitten der Dauer eines solchen Betriebsabschnittes wurden sorgsam Proben vom Roheisen und von der Schlacke behufs chemischer Untersuchung genommen. Die Schwierigkeit, im vorliegenden Falle eine wirkliche Durchschnittsprobe zu nehmen und der kleine Umfang der ganzen Arbeit gestatteten nur, eine reine und schöne Probe vom Roheisen und von der Schlacke einer jeden Beschickung zu nehmen, bei der man ihres Unvermischtseins mit denen der anderen Beschickung sicher war. — Die Arbeit dauerte mithin 14 Tage. Als Produkt der Schmelzung dieser 5 Erzsorten fielen 24 Sorten Roheisen und ebensoviele Schlackensorten, sämmtlich in ihrer Zusammensetzung verschieden. Die Roheisenproben wurden auf Phosphor, Kohle und Silicium untersucht, die Schlackenproben vollständig analysirt. Bei der Tabelle (S. 236) bleibt zu beachten, dass 1) bei der Berechnung des Silicirungsgrades der Schlacken die Thonerde als neutral genommen worden ist; dass 2) bei der Kohle und den Zuschlägen der Phosphorgehalt unbeachtet blieb, weil ohne eigentliche Bedeutung für diese Untersuchung; dass 3) bei Berechnung des Phosphorgehaltes, welchen Roheisen und Schlacken hätten haben müssen, wenn angenommen würde, dass der ganze Phosphor der Beschickung zum einen oder anderen getreten wäre, sowohl der Eisengehalt der Schlacken wie der der Zuschläge an Kalk und Quarz bei jeder Beschickung in Aufrechnung kam, und dass 4) wenn die Zahlen beider Reihen, welche angeben, ein wie grosser Theil des gesammten Phosphors der Erze, welchen die Analysen feststellten, im Roheisen und in der Schlacke sich wiederfindet, nicht völlig mit den ursprünglichen der Erze übereinstimmen, in die letzte Reihe der Tabelle Durchschnittszahlen der in den vorhergehenden Reihen angegebenen eingestellt sind, welche deshalb als ziemlich richtige angesehen werden können. — Da jede Erzsorte bei stark ausgeprägten Unterschieden sowohl der Temperaturen im Ofen wie der Silicirungen der Beschickung geschmolzen werden sollte, so muss der Erzsatz sehr verkleinert werden, wenn eine höhere Temperatur gewünscht wurde, und die Schlacke musste entweder sehr sauer oder sehr basisch gehalten werden. Aus der Tabelle ergibt sich jedoch, dass dies nicht in jedem Falle wunschgemäss glückte. Der Unterschied zwischen saurer und basischer Schlacke hätte bei der ganzen Reihe von Versuchen ohne Schwierigkeit noch grösser gehalten werden können. Dies war besonders der Fall beim Schmelzen der Erzsorten Nr. 1 und 5, denen sicherlich zu wenig von Zuschlag gegeben wurde, bei Nr. 1 zu wenig an Kalk und bei Nr. 5 zu wenig an Quarz. Für Unter-Singulosilicatschlacken und für Ueber-Trisilicatschlacken waren dieselben passend gegeben. Wie die Schmelzung nun verlief, hielten sich die Schlacken einigermaassen ungleich und erreichten nur ausnahmsweis diese Grenzen völlig. Auch der Gichtsatz hätte zum Gargange bei der Verblasung der drei ersten Erzsorten nach Maassgabe der Vergichtung der Erze Nr. 4 und 5, die zweckentsprechender war, noch erheblich vermindert werden sollen. Bedenkt man die ver-

| | | | Silicium | Kohlenst | Phospho | Phosphorge wenn der Ges gehalt an Pho ausreducirt w wäre | Im Roheisen gefunden vom phosphorg | Silicirungsg | Gehalt an Pho säure | Phosphorge | In der Schlach gefunden vom phosphorg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Erz Nr. 1 Eisen 60 Proc. Phosphor 0,2 Proc. | Voller Gichtsatz | basisch | 0,14 | 4,16 | 0,46 | 0,35 | 100 | 1,34 | 0,05 | 0,02 | 7,4 |
| | | sauer | 0,68 | 3,65 | 0,69 | 0,37 | 100 | 3,50 | 0,09 | 0,04 | 10,0 |
| | Zu Gargang gesetzt | basisch | 0,10 | 3,60 | 0,50 | 0,36 | 100 | 2,87 | 0,03 | 0,013 | 3,6 |
| | | sauer | 1,14 | 3,68 | 0,33 | 0,39 | 85 | 4,18 | 0,07 | 0,03 | 8,2 |
| Erz Nr. 2 Eisen 69 Proc. Phosphor 0,7 Proc. | Voller Gichtsatz | basisch | 0,05 | 4,12 | 0,98 | 1,03 | 95 | 0,85 | 0,24 | 0,11 | 7,3 |
| | | sauer | 0,27 | 3,36 | 0,96 | 1,11 | 87 | 2,75 | 0,13 | 0,05 | 3,5 |
| | Zu Gargang gesetzt | basisch | 0,02 | 3,40 | 0,88 | 1,04 | 85 | 1,16 | 0,44 | 0,25 | 16,7 |
| | | sauer | 1,00 | 3,34 | 1,05 | 1,04 | 100 | 2,62 | 0,13 | 0,05 | 3,0 |
| Erz Nr. 3 Eisen 65 Proc. Phosphor 1,2 Proc. | Voller Gichtsatz | basisch | 0,02 | 3,30 | 1,90 | 1,88 | 100 | 1,09 | 1,05 | 0,45 | 17,7 |
| | | sauer | 0,40 | 3,56 | 1,78 | 1,94 | 92 | 2,78 | 0,15 | 0,07 | 2,8 |
| | Zu Gargang gesetzt | basisch | 0,26 | 3,65 | 1,86 | 1,88 | 99 | 1,10 | 0,14 | 0,06 | 2,8 |
| | | sauer | 0,97 | 3,70 | 1,71 | 1,88 | 91 | 2,65 | 0,09 | 0,04 | 1,6 |
| Erz Nr. 4 Eisen 58 Proc. Phosphor 2,6 Proc. | Voller Gichtsatz | basisch | 0,02 | 2,49 | 3,51 | 4,65 | 75 | 1,32 | 4,33 | 1,90 | 39,3 |
| | | sauer | 0,02 | 2,40 | 3,45 | 5,42 | 64 | 2,68 | 2,38 | 1,05 | 29,1 |
| | Zu Gargang gesetzt | basisch | 0,09 | 2,80 | 3,34 | 4,56 | 73 | 0,95 | 1,40 | 0,60 | 12,2 |
| | | sauer | 0,48 | 3,28 | 3,51 | 4,65 | 75 | 2,75 | 0,64 | 0,28 | 6,9 |
| | Zu starken Gargang gesetzt | basisch | 0,14 | 2,72 | 3,95 | 4,56 | 87 | 1,17 | 0,75 | 0,33 | 6,7 |
| | | sauer | 1,20 | 2,56 | 4,50 | 4,56 | 98 | 2,84 | 0,51 | 0,22 | 5,3 |
| Erz Nr. 5 Eisen 51 Proc. Phosphor 3,6 Proc. | Voller Gichtsatz | basisch | 0,01 | 2,38 | 3,97 | 7,50 | 53 | 1,10 | 4,40 | 1,90 | 32,7 |
| | | sauer | 0,01 | 1,98 | 5,49 | 7,83 | 70 | 1,96 | 5,10 | 2,20 | 45,2 |
| | Zu Gargang gesetzt | basisch | 0,04 | 2,46 | 5,82 | 7,50 | 78 | 1,08 | 7,60 | 3,30 | 56,8 |
| | | sauer | 0,08 | 2,12 | 6,90 | 7,50 | 92 | 1,87 | 2,40 | 1,10 | 22,0 |
| | Zu starken Gargang gesetzt | basisch | 0,03 | 2,36 | 6,19 | 7,20 | 86 | 1,28 | 3,70 | 1,60 | 26,7 |
| | | sauer | 0,17 | 2,20 | 7,05 | 7,20 | 97 | 2,27 | 1,70 | 0,75 | 14,5 |

hr grossen Wärmeverluste, welche bei einem so kleinen
ich sind und dass derselbe während der ersten Tage kalt
zur Erzielung eines wirklich garen Ganges in demselben
r Ersatz gegeben werden, als bei einem grösseren Ofen
te geleistet hätte. — Die Phosphorbestimmungen in der
uf eine recht grosse Ungleichmässigkeit in der Vertheilung
uf Eisen und Schlacke hin. Dies ist besonders der Fall
us dem ersten Erze, in welchem die Analyse einen
daran fand, als dasselbe gemäss der Berechnung hätte
nn man den gesammten Phosphor des Erzes sich gleich-
rtheilt denkt. Addirt man weiter nach dieser Tabelle
Eisen und in Schlacke, so ergibt sich eine nicht völlig
mit der gesammten Phosphormenge. Der Unterschied
unbedeutend, bei anderen dagegen recht gross, was nur
heit der Phosphorvertheilung in den Stücken zurückge-
n. Dadurch veranlasste Fehler müssen durch die Durch-
er letzten Reihe im Wesentlichen ausgeglichen sein. —
che sind somit noch mangelhaft; mehrere recht wichtige
rch dieselben jedoch als gewonnen anzusehen; dieselben
nengefasst die folgenden: 1) Wenn der Phosphorgehalt
roc. etwa nicht übersteigt, beeinflusst weder die ver-
drige Temperatur im Ofen, welche bei diesen kleinen
ht wurde, noch die höhere oder niedrigere Silicirung der
duktion der Phosphorsäure, der allergrösste Theil des
bindet sich mit dem Roheisen und nur ein kleiner Theil
, so dass von der Gesammtmenge desselben wieder ge-
im Roheisen 90 bis 95 Proc., in der Schlacke 5 bis
Wenn der Gehalt an Phosphor im Erze etwa $1^1/_4$ Proc.
nt eine deutlichere Vertheilung des Phosphors im Erze
und die Schlacke zu beginnen und die Verschlackung
mmt zu mit dem Phosphorgehalte im Erze. Sowohl die
fen, wie der Silicirungsgrad der Schlacke beginnt wesent-
uction der Phosphorsäure einzuwirken und dies um so
r der Phosphorgehalt der Erze ist. Bei einem Phosphor-
von bis 3,5 Proc. verbindet sich jedoch unter allen Um-
sere Menge Phosphor mit dem Eisen, während der kleinere
in die Schlacke übergeht. Hoher Erzsatz und basische
nen somit bei einem Phosphorgehalte im Erze von 2,5
ne Verschlackung von 40 bis 50 Proc. des Gesammt-
eschickung herbeiführen. Durch hohe Temperatur im
Schlacke können andererseits bis zu 95 Proc. derselben
zur Verbindung mit dem Roheisen gebracht werden. —
htigung von Phosphor aus dem Hochofen scheint bei
n im Erze bis zu 3,6 Proc. nicht stattzufinden. — 4) Der
Roheisens sinkt mit zunehmendem Phosphorgehalte. Diese
t jedoch sich nicht früher geltend zu machen, als nicht

der Phosphorgehalt im Roheisen bis auf etwa 3 Proc. gestiegen ist. Die aus den beiden phosphorreichsten Erzsorten erblasenen Roheisensorten enthielten im Allgemeinen nur eine ganz unbedeutende Menge Graphit und waren ganz weiss mit grösseren, spiegelnden Flächen. — 5) Der Gehalt an Silicium im Roheisen vermindert sich gleichfalls mit wechselndem Phosphorgehalte und wird schliesslich ganz dadurch ausgeschlossen, so dass ein bei Holzkohlen erblasenes Roheisen mit mehr als 4 Proc. Phosphor gewöhnlich nicht mehr Silicium enthält als Stahl und nur mit Hilfe eines starken Garganges und saurer Schlacke kann demselben ein Gehalt von einigen wenigen Zehntelprocenten Silicium beigebracht werden. Die phosphorreichsten Roheisensorten waren so spröde, dass ein leichter Hammerschlag genügte, eine Roheisenbarre in mehrere Stücke zu zertheilen. — Folgende Schlussfolgerungen praktischer Art lassen sich aus den angeführten Versuchen ziehen: 1) Erze mit 0,25, 0,50, 0,75 und 1,0 Proc. Phosphor und 50 Proc. Eisen geben im Hochofen Roheisen mit etwa 0,50, 1,0, 1,4 und 1,9 Proc. Phosphor. — 2) Wünscht man im gewöhnlichen schwedischen Hochofen aus Erzen mit etwa 60 Proc. Eisen Roheisen zu erblasen für das basische Martinverfahren mit nicht über 0,6 Proc. Phosphor, so muss man dazu Erze mit 0,4 Proc. nicht übersteigendem Phosphorgehalte aussuchen. — 3) Zu Giessereiroheisen mit bis 1 Proc. Phosphor muss man von 60procentigen Erzen solche wählen, deren Phosphorgehalt 0,6 Proc. nicht übersteigt. — 4) Zur Erblasung von Thomasroheisen mit wenigstens 2 Proc. Phosphor darf der Phosphorgehalt im Erze nicht geringer sein als 1,6 Proc., wenn man annimmt, dass $^3/_4$ des Phosphors im Erze zur Reduktion kommt.

Klare Eisenerze im Hochofen. Nach A. Sahlin[1]) kann man mit Vortheil auch feinvertheilte Eisenerze im Hochofen mit verwenden, weil diese bei etwa 500° theilweise reducirt und dann etwas teigig werden.

Die Bewerthung von Eisenerzen geschieht nach B. Osann[2]) durch Berechnung der zum Schmelzen derselben erforderlichen Koksmengen.

Titaneisenerze im Hochofen. Nach A. J. Rossi[3]) besteht das Geheimniss bei der Erzeugung des Roheisens aus titanführenden Erzen darin, nur so heiss zu arbeiten, dass das $Fe_2O_3$, nicht aber $TiO_2$ und $SiO_2$, deren Reduction bei gleich hoher Temperatur beginnt, zerlegt werden. Nur wenn $TiO_2$ reducirt wird, bildet es betriebsstörende Verbindungen, indem es mit C und N in ein Nitrocyanid übergeführt wird, welches unschmelzbar ist, daher im Ofen zurückbleibt, wenn es nicht von der Schlacke ausgeschwemmt wird, welch letzteres nur selten möglich ist, weil die Schlacke sehr strengflüssig ist und weil nebst diesen

1) Jernkont. Annal. 1893 S. 108; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 438.
2) Stahl und Eisen 1893 S. 986.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 258.

Versetzungen des Gestells es die Hauptschwierigkeit des Betriebes bildet, eine leichtflüssige Schlacke zu erreichen. Der Möller war bei den Norton Iron Works in England: Erze 1000 Kilogrm. Zuschlag: Kalk 610 Kilogrm., Basalt 152 bis 203 Kilogrm., zusammen 762 Kilogrm. bis 813 Kilogrm. Koks 864 bis 1016 Kilogrm. Hieraus berechnet sich der Koksverbrauch für 100 Kilogrm. Erze mit 240 bis 282 Kilogrm. Die Analysen von Erz und Schlacke waren:

| Ilmenit. | | Schlacke. | |
|---|---|---|---|
| $TiO_2$ | 39,20 | $SiO_2$ | 27,83 |
| $SiO_2$ | 5,70 | $TiO_2$ | 36,18 |
| $Fe_2O_3$ | 18,59 | CaO | 24,36 |
| FeO | 30,00 | $Al_2O_3$ | 9,18 |
| MnO | 0,60 | MgO | 0,60 |
| $Al_2O_3$ | 2,89 | FeO | 1,86 |
| MgO | 2,80 | | |
| Verlust | 0,22 | | |

Bei dieser Zusammensetzung der Schlacke ist ein guter Betrieb erreicht worden.

Ungarns Eisenindustrie bespricht eingehend F. Bleichsteiner[1]. — F. Toldt[2] die Eisenhütten in Bilbao.

Eisenerzeugung. Nach Vorschlag von A. Sattmann und A. Homatsch[3] werden die Erze in einem Schachtofen durch Gase reducirt. Der gekohlte Eisenschwamm gelangt von dort direct in einen, einem Frischfeuer ähnlichen Raum, wo er in Berührung mit festem Brennstoff eingeschmolzen wird. Das flüssige Eisen sammelt sich in einem Sumpfe an, von wo es über einen Wallstein in den Raffinirungsraum gelangt. In diesem Etagenofen besorgen die dem Reductionsraume entzogenen Gase unter Luftzutritt die Raffinirung des abtropfenden flüssigen Roheisens. Dasselbe gelangt endlich in den Sammelraume (Flammofen) zur Weiterverarbeitung. Die aus dem Raffinirraum austretenden Gase strömen unter den Rost eines Generators, wo sie mittels Dampfstrahles gezwungen werden, die Kohlenschichte zu passiren, um regenerirt wieder in den Schmelzraum zu treten. Die Vorschläge werden ausführlich beschrieben[4].

Verfahren zur Erzeugung von Metallschwamm (besonders Eisen) direct aus Erzen von Th. S. Blair (D. R. P. Nr. 65 684) ist dadurch gekennzeichnet, dass die oxydischen Erze durch Hindurchleiten von heissem, unter Druck stehendem, cyanhaltigem Gas zu Schwamm reducirt und dieser durch Hindurchleiten eines kalten indifferenten Gases so weit gekühlt wird, dass eine nachträgliche Oxydation des Schwammes durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr eintreten kann.

---

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1893 S. 203.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 183.
3) Transact. Amer. Engin. 1893.
4) Stahl und Eisen 1893 S. *930.

Muffelofen zum Reduciren von Erzen von W. Smethurst (D. R. P. Nr. 68 286) ist gekennzeichnet durch auf der Sohle der mit innerer oder äusserer Feuerung versehenen Muffel befindliche, zur Aufnahme der Erze bestimmte gewölbte Platten aus feuerfestem Material, deren Seiten mit derart durchlochten Rändern versehen sind, dass das flüssige Metall in auf jeder Seite der Muffel angebrachte schräge Rinnen und in besondere Behälter abfliessen kann.

## 3. Verarbeitung des Eisens.

**Eisengiesserei.** Formmaschinen von W. Krieger (D. R. P. Nr. 70 303), — Eisenwerk Hirzenhain (D. R. P. Nr. 70 696); — Formverfahren von Keyling & Thomas (D. R. P. Nr. 67 952).

Gussform für geschlossene Cylinder von F. H. Black (D. R. P. Nr. 70 878).

Einrichtung zum Giessen von Stahl von W. Zieler (D. R. P. Nr. 69 958). Verdichten von Stahlgüssen nach L. Sebenius[1]).

Stahlguss der Eisenindustrie zu Menden & Schwerte (D. R. P. Nr. 66 078). Die Giessflaschengruppe zum Giessen von Stahlblöcken besteht aus einem gemeinsamen Mantel mit senkrechten, nach unten dünner werdenden Zwischenwänden, welche eine beliebige Anzahl Giessformen abtheilen. An ihrem unteren dünnsten Ende sind die Zwischenwände mit Aussparungen versehen, in welche kurze feuerfeste Rohrstücke eingesetzt werden, um eine Verbindung sämmtlicher Giessformen unter einander herzustellen.

Form zur Herstellung von Verbundgussstücken aus Flussstahl bez. Flusseisen von R. Seelhoff (D. R. P. Nr. 66 090).

Vorrichtungen zum Giessen im luftverdünnten Raum beschreiben E. Taussig (D. R. P. Nr. 65 592) und W. Sp. Simpson (D. R. P. Nr. 68 483).

Schmelzen von Eisen im Kupolofen. Nach Ch. Palgen (vgl. S. 261) haben die Kupolöfen zu Hayingen eine Höhe von 6,7 Meter bis zur Aufgebeöffnung, der Durchmesser betrug im Gestell 1,4 Meter und im Schacht 1,7 Meter; dieselben waren mit 8 Düsen versehen. Der Koksverbrauch betrug 11 Proc., der Kalksteinverbrauch 2,3 Proc. (vgl. J. 1879. 72). Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung des Roheisens vor und nach dem Schmelzen im Kupolofen:

| | I | | II | | III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Si | Mn | Si | Mn | Si | Mn | P |
| Vor dem Schmelzen | 1,089 | 1,947 | 1,083 | 1,803 | 1,602 | 2,020 | 2,535 |
| Nach dem Schmelzen | 0,738 | 1,478 | 0,653 | 1,334 | 1,337 | 1,592 | 2,646 |

Durchschnittlich bewirkt demnach das Schmelzen im Kupolofen einen Verlust von 0,349 Proc. Silicium und von 0,455 Proc. Mangan,

1) Stahl und Eisen 1893 S. 152.

Phosphorgehalt nahezu derselbe bleibt [1]). Bei 11,6 Proc.
ı und 2,5 Proc. Kalksteinzuschlag hatte die Kupolofen-
nde Zusammensetzung:

| l$_2$O$_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | $P_2O_5$ | S | Zusammen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ,70 | 4,40 | 8,93 | 37,80 | 2,80 | 1,20 | 0,53 | 99,26 |

**rfahren.** Puddelofen mit Hochofengasen. Bei
on E. Bonehill (D. R. P. Nr. 68 265) ist in der Mitte
hen Puddelöfen ein Vorwärmofen angeordnet, in welchem
Hochofen kommende flüssige Roheisen gesammelt und aus
teres nach Bedarf durch Oeffnungen in der Decke der
ı diese übergeleitet wird, während die Verbrennungs-
Hochofengases und der erhitzten Luft zuerst die Puddel-
den Vorwärmofen durchstreichen.

puddelofen mit Gasfeuerung von A. Mühle
37 571) ist so eingerichtet, dass jeder der beiden Herde
ıenden Wärme des anderen Herdes geheizt werden kann.
ler einen Periode der eine Herd direct mit Gas geheizt
r andere Herd durch die vom ersten Herde entströmenden
Verbrennungsprodukte geheizt; in der nächsten Periode
zweite Herd direct mit Gas, der erste aber durch die vom
entströmenden Flammen und Verbrennungsprodukte ge-
er Weise wird der Puddelofen ohne Unterbrechung weiter
Richtung der abziehenden Flammen und Verbrennungs-
d bei jeder Arbeitsperiode umgekehrt. Der Puddelofen
ei cylindrischen Schmelzräumen, die durch einen schrägen
l zu ihnen angeordneten Kanal mit einander verbunden
l jeder Schmelzraum mit einem durch einen Schieber ab-
zugskanal (Fuchs) versehen ist [2]).

lofen. W. O. A. Lowe (D. R. P. Nr. 71 281) empfiehlt
fen mit Generatorfeuerung an der hinteren, der Esse zu-
eite, bei welchem die dem Generator entnommenen Gase
mung entgegengesetzt der Richtung der Ofenflamme durch
wandungen des Ofenherdes angeordnete, gleichzeitig zur
letzteren dienende Kanäle zur Brenneröffnung geführt

- und Puddelöfen versieht J. N. Lauth (D. R. P.
nit ununterbrochen ansteigendem Gewölbe und einer senk-
wand [3]).

mmofen von A. Mühle (D. R. P. Nr. 65 337 u. 66 045)
chflamme wirken.

ckungsvorrichtung für Herdschmelzöfen von J.
D. R. P. Nr. 69 056).

Fischer: Handbuch der chem. Technologie. 14. Aufl. S. 207.
rift f. angew. Chemie 1893 S. 271.
rift f. angew. Chemie 1893 S. 590.

Bronzene wassergekühlte Thürstocke an Herdschmelzöfen empfiehlt B. Zsokke[1]).

Für Herdfrischöfen eignet sich nach Forsberg[2]) Torfkohle, des hohen Aschengehaltes wegen nicht besonders, gut aber für Schweissöfen.

Glüh- und Kühlofen von A. Cowles (D. R. P. Nr. 68006) hat Kettenförderung.

Puddelverfahren in England. Nach einem Vortrage von E. W. Richards[3]) im Iron and Steel Institute werden in Lowmoor aus mit kaltem Winde erblasenem Roheisen jährlich $1^1/_2$ Millionen Tonnen Schweisseisen erzeugt. Das Roheisen enthält 1 bis 1,5 Proc. Silicium und 0,3 Proc. Phosphor, wobei ein stark grauer Bruch bevorzugt wird. Das gesammte Roheisen wird vorher einer Raffination unterworfen, so dass kein Roheisen direct verpuddelt wird. Durch die Raffination wird das Silicium entfernt und der Phosphor auf 0,1 Proc. herabgemindert, da der Raffineur es versteht, den Kohlenstoff unberührt zu lassen. Dem Puddler liegt daher nur ob, den Kohlenstoff und die übrig bleibenden geringen Mengen von Phosphor zu entfernen und von schädlichen Beimengen praktisch freie Luppen zu erhalten. Es ist von höchster Bedeutung, dass das Puddeln so vollkommen wie möglich geschieht und dass das Ausquetschen der Luppen unter dem Hammer in gleichmässiger Weise erfolgt, zu welchem Zweck besondere Prämien ausgesetzt sind. Der Puddler verarbeitet 10 Chargen des bereits raffinirten Roheisens von je rund 150 Kilogrm. Gewicht in der Schicht. Die Luppen werden unter einem Dampfhammer zu Luppenstäben ausgeschmiedet; jeder Luppenstab erhält des betreffenden Puddlers Specialmarke. Diese Luppenstäbe werden dann paketirt und wieder paketirt auf das erforderliche Gewicht und die Form, je nachdem Bleche oder Stäbe gewalzt werden sollen. Bei dem Geben der Schweisshitze wird die grösste Vorsicht beobachtet, wenngleich das Eisen einen sehr grossen Hitzegrad ohne Beeinträchtigung der Qualität verträgt. Beim Plattenwalzen herrscht die grösste Obacht zur Vermeidung von Falten und Blasenbildungen. Die Festigkeit der besten Qualität von Yorkshire-Eisen stellt sich bei Blechen von 6 Millim. Dicke auf 36,22 Kilogrm. bei 16 Proc. Dehnung längs und 31,50 Kilogrm. bei 12 Proc. Dehnung quer und bei Blechen von 25 Millim. Dicke auf 34,60 Kilogrm., 16 Proc. Dehnung längs und 31,50 Kilogrm. bei 12 Proc. Dehnung quer, wobei der Kohlenstoffgehalt etwas mehr als Spur ist.

Puddelverfahren in England. J. Stead[4]) bemerkt, dass in England der Puddelofen mit Siemens'scher Feuerung Verbreitung finde; er regt an, die chemischen Vorgänge beim Puddeln genauer zu verfolgen.

---

1) Stahl und Eisen 1893 S. 186.
2) Jernkont. Annal. 1893; Stahl und Eisen 1893 S. 212.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 526.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 355.

**Martin-Verfahren.** Ueber Siemens-Martinöfen
[1]) verschiedene Angaben zusammen.
inofen von Schönwälder (J. 1892. 183) bewährt
erg [2]).
mens-Martinverfahren bespricht eingehend W.
Inbetriebsetzung des sauer gefütterten Ofens geschieht
n Allgemeinen bei den mit Siemens-Regenerativfeuerung
n üblich ist. Der Ofen wird durch mehrere Tage bis
nschmelzhitze langsam erhitzt, wobei sich die Herdsohle
beginnt, welche dann behufs Verdichtung mit Eisen-
eitet wird. Dieser Vorgang wird einigemal wiederholt,
während des Betriebes keine Risse bekomme. Hierauf
Roheisen entweder im kalten oder im warmen Zustand
r im Roheisen befindliche Kohlenstoff nicht verbrenne,
anganhaltiges graues Roheisen, dessen Silicium- und
en Kohlenstoff vor der Verbrennung schützt. Die Grösse
nge hängt von den Dimensionen des Ofens und von dem
beit ab; gewöhnlich pflegt dieselbe 10 bis 55 Proc. der
zumachen. Das geschmolzene und mit Schlacke bedeckte
mit einem Haken, wobei die etwa noch nicht geschmol-
die Mitte des Metallbades gezogen, die an der Sohle
aber vorsichtig abgelöst werden. Ist das Roheisen voll-
nolzen, so überhitzt man das Metallbad und beginnt mit
r Stahlschienenenden und sonstigen Stahlabfälle. Die
werden gewöhnlich nicht auf einmal, sondern partien-
ten Zustande eingetragen. Im letzteren Falle legt man
e Partie ein und schliesst die Thür, damit das überhitzte
langsam auflöse. Bevor eine der eingetragenen Partien
g aufgelöst ist, darf ein neuer Zusatz nicht aufgegeben
muss Bedacht genommen werden, dass mit der Steige-
lztemperatur des Metallbades die Partien immer kleiner
ie inzwischen entstehende Schlacke das Metallbad über-
n, so wird sie durch die Arbeitsthüre abgezogen. Diese
t nämlich nicht nur die aus dem Roheisen stammende
immt auch die aus der Ofenfütterung und dem Ofen-
molzenen Theile auf; sie ist in Folge dessen übermässig
bei hoher Temperatur eisenarm und graufarbig. Eine
O-reiche Schlacke weist darauf hin, dass die Temperatur
nügend hoch war. Nach jeder Chargirung und Schmelzung
ie wird das Metallbad aufgerührt, wobei man sich gleich-
en kann, ob die eingetragene Partie auch vollkommen
. Ist die letzte Abfallpartie geschmolzen und hat an

hüttenm. Jahrb. 1893 S. 290.
Eisen 1893 S. 258, 303 u. 389.
Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 1.

der Oberfläche des Metallbades das Blasenspiel aufgehört, was ein Zeichen ist, dass der grösste Theil des Kohlenstoffs verbrannt sei, so wird eine Schöpfprobe genommen; das Probeklötzchen wird durch Ausschmieden und Biegen im gehärteten und ungehärteten Zustande wie bei dem Bessemern untersucht. — In Neuberg benützt man zur Bestimmung des Härtegrades die Biegeprobe. Zu diesem Zwecke schmiedet man einen Stab auf 15 bis 20 Millim. Dicke aus und biegt denselben im gehärteten Zustande. Wenn der Probestab unter 180° zweimal ohne Sprung biegbar ist, dann ist der Härtegrad 7; lässt er sich nur einmal auf 180° ohne Sprung biegen, so ist die Härte 6; wenn er über eine Neigung von 145° zu springen (reissen) beginnt, besitzt er den Härtegrad 5; wenn er über 90° springt, dann ist der Härtegrad 4; reisst er endlich schon bei 45°, so ist der Härtegrad 3. — Hat sich auf Grund der genommenen Probe das Fabrikat als fertig erwiesen, so wird, der Desoxydation und der Entgasung wegen, Ferromangan entweder allein oder mit Ferrosilicium zusammen in das Metallbad eingetragen. Der Abstich muss nun schnell geschehen, damit das Bad sich nicht ändere. — Die Wechselwirkung hängt von der herrschenden Hitze ab; ist die Hitze gering, dann wird sich Silicium und Mangan sehr schnell verschlacken und es bleibt der Kohlenstoff zurück; ist die Hitze gross, dann schreitet die Entkohlung schnell vor sich und wird viel Silicium zurückbleiben, welches man dann durch Hinzugabe von reinen Erzen entfernen muss, welche entweder gleich im Anfange oder nach der Schmelzung des Roheisens oder erst nach Beendigung des Processes, aber immer vor der einzuleitenden Desoxydation aufgegeben werden.

Die Art der Inbetriebsetzung der basisch gefütterten Oefen hängt von der angewendeten Fütterung ab. Besteht die Sohle des Arbeitsherdes aus einer sinternden oder zusammenbackenden Masse, so fällt die Ausheizung des Ofens mit der Herstellung der Sohle zusammen. Wenn dagegen die Sohle des Arbeitsherdes aus einer theerigen Dichtungsmasse, welche man schichtenweise auf die Sohle des Ofens stampft, bereitet wird, so hält man, damit der Theer nicht verbrenne, die Sohle des Ofens und alle jene Theile, welche aus theerigem Dichtungsmateriale bereitet wurden, mit Eisenblechen bis zum Erreichen der Schmelzhitze bedeckt, zu welcher Zeit sich auch das Zusammensintern der gestampften Massen einzustellen pflegt. Noch besser ist es, wenn man die Oberfläche der Sohle und der Seiten mit Dolomit überzieht, zu welchem man 10 Proc. Dinasmehl mischt, damit er in der Hitze zusammenbacke. Werden die Theile um den Stich und die Thür mit theerigen Chromerzmehlen ausgestampft, so sind dieselben bei der Ausfütterung ebenfalls mit gebranntem Dolomit zu bedecken. — Wenn der Ofen die entsprechende Hitze erreicht hat, wird zur Bindung der aus dem Roheisen und aus dem Ofengewölbe stammenden $SiO_2$, sowie zur Bindung der aus den Abfallmaterialien herrührenden $PO_5$ 5 bis 10 Proc. der Charge gebrannter Kalk auf die Sohle des Arbeitsherdes ausgebreitet. Hierauf wird das Roheisen und wenn möglich auch die ganze Zuthat von Schmiedeisen- und

m erwärmten oder kalten Zustande eingetragen. In neuerer an vielen Orten statt gebrannten Kalks, rohen Kalk in den nem Falle dann im Verhältnisse zu der durch das Brennen $CO_2$, die Kalksteinmenge natürlich grösser sein muss. ung der in den Ofen gegebenen Stoffe lässt man die acke so lange unberührt, bis sie sich von selbst beruhigt, dann durch die Thüre ab. Zeigt die Schöpfprobe, dass der nicht vollkommen ausgeschieden ist, so füllt man neuer- n nach und gibt zur Beförderung der Oxydation des Phos- r reine Eisensteine oder mit Kalk gebundenen Walzensinter ebrochenen Ziegelstücken in das Metallbad. — Wenn das kommen zu kochen aufhört, rührt man es auf und zieht gebildete sehr zähe Schlacke ab; wenn sich das Material ünschten Härtegrade entsprechend erweist, geht man zum arge über. Dieser besteht darin, dass man in das Metall- Desoxydation Ferromangan, zum Zwecke der Entgasung h eine solche nöthig erweisen würde, Ferrosilicium zugibt. ird häufig erst in der Pfanne hinzugefügt.

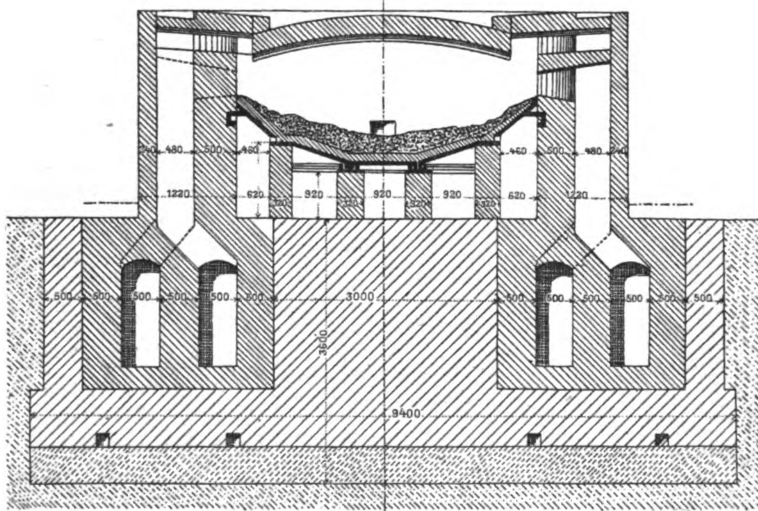
omangan, sowie das Ferrosilicium wird an manchen Orten anderwärts im erwärmten Zustande, an vielen Orten ganz etallbad gethan. Es hängt dies immer vom Verhalten des . Zeigt sich das Metallbad sehr kochend, dann kommt rromangan, als auch das Ferrosilicium im erwärmten oder in die Pfanne: wenn aber das Metallbad sich matt zeigt, ntweder nur das eine abschliessende Material oder beide nen oder erwärmten Zustande zu. Nach dem Eintragen ad aufzurühren, damit die Vermischung eine vollkommene ge des verwendeten Ferromangans pflegt gewöhnlich 1,2 der aufzuarbeitenden Eisenmaterialien auszumachen. Die enge schwankt gleichfalls zwischen 1,2 bis 1,6 Proc. — tiche ist so wie beim sauer gefütterten Ofen die Sohle des von anhaftenden Eisen- und Schlackentheilen zu reinigen; nen Stellen werden je nach ihrer Beschaffenheit entweder Dolomit oder mit Magnesitmehl ausgebessert; die Stich- gereinigt, abgeschlossen, worauf die neue Charge beginnen uer einer Charge nimmt 5 bis 7 Stunden in Anspruch; hängt im Allgemeinen von der Grösse des Metallbades ab; nem grossen Metallbad auch 12 Stunden betragen. — Die s Processes stimmt, mit einer kleinen Abweichung, mit es Thomasirens überein. Auch bei diesem Processe muss lich dahin streben, dass, bevor man das Ferromangan in gibt, jede Schlacke entfernt sei, damit nicht der Phosphor t und in das Produkt übergehe.

n Fig. 53 (S. 246) dargestellten 7-Tonnen-Ofen arbeitet man ) Kilogrm. Roheisen, Stahl und alte Schmiedeeisenabfälle e besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| 27 Proc. | Roheisen mit . . . . . | 0,08 Proc. Phosphor, |
| 44 „ | Altschienen mit . . . . | 0,08 „ „ |
| 18 „ | alten gekauften Abfällen mit | 0,08 „ „ |
| 11 „ | Stahlschienen-Enden mit . | 0,02 „ „ |

der durchschnittliche Phosphorgehalt ist also 0,4 Proc. (?), und nachdem im fertigen Produkte nur 0,018 Phosphor zu finden ist, verschlackten während des Betriebes 95,5 Proc. des Phosphorgehaltes. — Der Ver-

Fig. 53.




brauch an Brennstoff für 100 Kilogrm. fertiges Produkt beträgt mit Ausfütterung und Vorwärmung zusammen 456 Kilogrm. Braunkohle, welche 15 Proc. Asche und 25 bis 30 Proc. Wasser enthält. Je eine Charge dauert $5^1/_2$ bis 6 Stunden; davon entfallen 30 Minuten auf die Ausbesserung der Arbeitssohle, 45 Minuten auf das Zusammensintern der ausgebesserten Theile, $1^3/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden auf das Einschmelzen und 80 Minuten auf die abschliessenden Arbeiten. — In einem 8-Tonnen-Ofen waren für 100 Kilogrm. fertiges Produkt 65 Kilogrm. Steinkohle erforderlich.

Um die im Martinofen ablaufenden Processe und die Veränderungen, welche die chemische Zusammensetzung von Eisen und Schlacken erfahren, näher kennen zu lernen, wurden das Roheisen und die Stahlabfälle, dann die ergänzenden Materialien, namentlich Kalkstein, FeMn, FeSi, sowie die von den Schlacken zeitweise genommenen Schöpfproben analysirt. Die Charge bestand aus: 3000 Kilogrm. Koksroheisen, 4000 Kilogrm. Bessemerstahlabfall, 600 Kilogrm. rohem Kalkstein. Beim Schlusse wurden dem Metallbade 90 Kilogrm. Ferromangan und 100 Kilogrm. Ferrosilicium hinzugefügt.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Roheisen . . | 0,945 Si | 0,070 P | 1,710 Mn | 3,430 C |
| Bessemerstahl | 0,037 „ | 0,097 „ | 0,115 „ | 0,327 „ |
| FeMn . . . | 0,116 „ | 0,111 „ | 83,52 „ | 4,550 „ |
| FeSi . . . | 10,910 „ | 0,128 „ | 0,970 „ | 2,780 „ |

Im Kalkstein wurde gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2$ 3,25 Proc. | FeO 0,20 | $Al_2O_3$ 0,71 |
| CaO 51,90 „ | MgO 1,90 | $PO_5$ 0,04 |
| $CO_2$ und Glühverlust 42 Proc. | | Summe 100. |

Nach diesen Analysen werden also enthalten sein:

| | | | |
|---|---|---|---|
| in 3000 Kilogrm. Roheisen | 28,35 Si | 2,09 P | 51,9 Mn |
| in 4000 „ Bessemerstahl | 1,48 „ | 3,88 „ | 4,60 „ |
| Summe in den Ofen gegeben | 29,83 Si | 5,97 P | 56,50 Mn |

| | | |
|---|---|---|
| 102,9 C | 2815 Fe | Kilogrm. |
| 13,09 „ | 3977 „ | |
| 115,98 C | 6792 Fe | Kilogrm. |

Hiervon entfallen auf 100 Kilogrm. Gewichtseinheit:

0,426 Si; 0,085 P; 0,807 Mn; 1,656 C; 97,026 Fe.

Die ganze Post wurde im kalten Zustande und auf einmal um 11 Uhr 10 Minuten Vormittags in den Ofen eingetragen; die vollständige Schmelzung stellte sich Nachmittags 4 Uhr 30 Minuten ein, daher nahm das Schmelzen 5 Stunden 20 Minuten in Anspruch; hierauf wurde die erste Schöpfprobe genommen. Die Resultate dieses Versuches sind aus der Tabelle (S. 248) zu entnehmen. Daraus ist zu ersehen, dass schon bei der ersten Probenahme, also während des Einschmelzens, für 100 Kilogrm. Materiales 91 Proc. Si, 34 Proc. P, 37 Proc. Mn und 32 Proc. C verbrannten. Es beginnt also, vom Thomasiren ganz abweichend, der im Eisen befindliche P mit dem Si sich gleichzeitig zu entfernen, und zwar so schnell, dass schon bei der vierten Probenahme die Entphosphorung, sowie die Verschlackung des Si, daher die Ausscheidung beider als geschlossen zu betrachten ist. Im weiteren Verlaufe des Processes verliert das Metallbad nur mehr sehr wenig Mn und verbrennt also der C nur stufenweise. Nach der neunten Probenahme, da der Kohlenstoffgehalt bereits auf ein Minimum gefallen war, wurden zum Zwecke der Desoxydation und der Entgasung, nach Entfernung der Schlacke, 90 Kilogrm. FeMn und 100 Kilogrm. FeSi in das Metallbad gegeben, wodurch sich der Härtegrad des Produktes von 7 wieder auf 6 veränderte. — Aus den in den Ofen eingetragenen Materialien wurde die chemische Zusammensetzung der Schlacke berechnet, um die im Wege der Rechnung erhaltenen Bestandtheile mit den bei der ersten Schöpfprobe gewonnenen Resultaten zu vergleichen. Demnach müsste nach der Rechnung in der Schlacke sein: 17,00 $SiO_2$; 1,05 $P_2O_5$; 0,94 $Al_2O_3$; 4,2 FeO; 5,9 MnO; 68,3 CaO; 2,5 MgO; nach der Analyse der Probe wurde aber gefunden: 27,96 $SiO_2$; 1,06 $P_2O_5$; 0,84 $M_2O_3$; 11,98 FeO; 9,95 MnO; 42,5 CaO; 4,73 MgO. Schon bei der ersten Probenahme gelangten also aus dem Ofengewölbe auf 100 Kilogrm. Schlacke 26,97—17 = 9,97 $SiO_2$ in die Schlacke und waren beim vollkommenen Einschmelzen des Eisens nur etwa $^2/_3$ des Kalksteins eingeschmolzen. Das Einschmelzen des

| Probe-Nr. | Zeit | Härtegrad | Zugegeben wurde | Analysen Si | P | Mn | C | Analysen der Schlacke SiO₂ | | | | | | | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Rohstoffe 0,426 | 0,085 | 0,807 | 1,556 | $SiO_2$ | $S_2O_5$ | $Al_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | |
| 1 | 4 30 | 3 h[1]) | 120 Kilogr. Kalkstein | 0,038 | 0,056 | 0,511 | 1,13 | 27,46 | 1,06 | 0,84 | 11,98 | 9,95 | 42,50 | 4,73 | Zu Probe Nr. 4. Die Entphosphorung sowie die Verschlackung des Si ist geschlossen. |
| 2 | 4 45 | 3 g | 180 „ | 0,0279 | 0,0279 | 0,309 | 1,009 | 16,46 | 2,73 | 1,10 | 18,67 | 14,01 | 39,00 | 5,82 | |
| 3 | 5 10 | 3 w | 72 „ | 0,0233 | 0,0167 | 0,216 | 0,935 | 19,60 | 2,77 | 0,72 | 19,23 | 19,74 | 35,00 | 4,80 | |
| 4 | 5 30 | 4 g | 48 „ | 0,0163 | 0,0126 | 0,216 | 0,614 | 18,56 | 2,74 | 1,21 | 21,97 | 12,68 | 36,00 | 5,60 | |
| 5 | 5 45 | 5 h | | 0,0163 | 0,0126 | 0,220 | 0,429 | 16,16 | 2,24 | 0,76 | 28,37 | 11,59 | 36,50 | 6,14 | |
| 6 | 6 04 | 6 h | | 0,0139 | 0,0139 | 0,220 | 0,272 | 14,76 | 2,77 | 0,82 | 30,77 | 10,99 | 36,60 | 4,70 | Zu Probe Nr. 9. Von Si sind 94,7 Proc. u. von P sind 88 Proc. verschlackt, die Schlacke wurde entfernt. |
| 7 | 6 20 | 6 w | | 0,0186 | 0,0111 | 0,203 | 0,286 | 14,20 | 2,81 | 2,84 | 26,81 | 9,76 | 36,40 | 6,48 | |
| 8 | 6 35 | 7 h | | 0,0233 | 0,0126 | 0,223 | 0,245 | 14,64 | 2,69 | 2,91 | 25,05 | 10,14 | 36,50 | 6,76 | |
| 9 | 6 55 | 7 w | | 0,0233 | 0,0111 | 0,194 | 0,218 | 13,90 | 2,30 | 2,80 | 24,62 | 10,41 | 39,50 | 5,76 | |
| 10 | 7 05 | 6 h | 90 kg FeMn, 100 kg FeSi | 0,110 | 0,025 | 0,770 | 0,327 | | | | | | | | |

1) Bemerkung: Beim Härtegrad bedeutet h = hart, g = eben, w = weich.

Kalkes dauert also weiter, ein Theil schmilzt vielleicht nicht vollkommen, sondern haftet theilweise an der Arbeitssohle, theilweise wird er, ohne dass er schmelzen würde, mit der ersten Schlacke entfernt. Da aber erfahrungsgemäss immer eine grössere Menge Kalkstein im Ofen gegenwärtig sein muss, als zum Processe unbedingt nothwendig ist, so wurden während des weiteren Processverlaufes, wie dies aus der Tabelle zu entnehmen ist, noch 420 Kilogrm. Kalkstein zugefügt; trotzdem war in der Schlussschlacke der O der Basen: O der Säuren = 2,7, oder die Schlacke besass bloss eine dem Subsilicate nahestehende Zusammensetzung, was darauf hinweist, dass aus dem Ofengewölbe noch sehr viel $SiO_2$ in die Schlacke überging. — Wo mit viel Roheisen gearbeitet wird, führt man die Entkohlung zum grössten Theile oder auch ganz mit Hilfe von Eisenerzen durch, in welchem

**Versuche, welche in einem basischen 8-ton. Martinofen bei Roheisen- und Erzverarbeitung durchgeführt wurden:**

| Laufende Nr. | Dauer h | Dauer ' | Eingetragen wurde: Koks-Roheisen Kilogr. | FeMn | FeSi | Zus. Kilgr. | 10 Proc. Verl. abgez. bleibt | Erz Kilgr. | Kalkstein Kilgr. | Ausbringen Zus. Kilogr. | daher aus dem Erz Kilgr. | daher aus dem Erz Proc. | Analyse im Erz ist Fe Proc. | Analyse in der Schl. ist $SiO_2$ Proc. | Im Erz ist Fe Kilogr. | Ausbringen aus dem Erzgehalt Proc. | Wahrnehmungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9 | 25 | 5000 | 70 | 120 | 5190 | 46,71 | 1530 | 800 | 5230 | 559 | 67,66 | 67,66 | 26,1 | 1035,2 | 54 | Das durchschnittl. Aus- |
| 2 | 9 | 50 | 5850 | 70 | 120 | 6040 | 54,36 | 1530 | 800 | 5680 | 244 | 16,2 | 61,85 | — | 927,7 | 26,3 | bringen aus dem Eisen- |
| 3 | 10 | 35 | 5000 | 70 | 120 | 5190 | 46,71 | 1700 | 800 | 5030 | 359 | 21,1 | 60,66 | — | 1031,2 | 34,8 | gehalte des Erzes ist |
| 4 | 10 | 20 | 5600 | 70 | 120 | 5790 | 52,11 | 1500 | 800 | 5460 | 249 | 16,6 | 57,75 | — | 866,2 | 28,7 | 36 Proc., aus dem Erz- |
| 5 | 9 | — | 4300 | 70 | 120 | 4490 | 40,41 | 1400 | 700 | 4715 | 644 | 48,1 | 63,44 | — | 881,1 | 75,9 | gewichte 22 Proc., |
| 6 | 7 | 10 | 4000 | 70 | 120 | 4190 | 37,71 | 1100 | 700 | 4180 | 409 | 37,2 | 58,94 | 25,6 | 648,3 | 63,1 | Brennmaterialverbrauch |
| 7 | 8 | 35 | 4000 | 70 | 120 | 4190 | 37,71 | 1300 | 700 | 4200 | 429 | 33,0 | 62,64 | 24,2 | 814,3 | 52,7 | 2½mal so gross als bei |
| 8 | 8 | 25 | 4000 | 45 | 85 | 4130 | 37,17 | 1250 | 700 | 4235 | 518 | 41,4 | 60,66 | 22,0 | 758,2 | 68,3 | gewöhnlichem Betrieb. |
| 9 | 8 | 30 | 4000 | 45 | 85 | 4130 | 37,17 | 1200 | 700 | 4130 | 413 | 34,4 | 60,78 | 22,8 | 723,9 | 56,7 | Die bez. Ziffern hier |
| 10 | 8 | — | 4000 | 45 | 85 | 4130 | 37,17 | 1000 | 700 | 4070 | 353 | 35,3 | 63,44 | — | 634,4 | 55,6 | sind 59,1 Proc. |
| 11 | 8 | — | 4000 | 45 | 85 | 4130 | 37,17 | 1500 | 700 | 4100 | 383 | 25,5 | 59,20 | 27,8 | 888,0 | 42,0 | 35,6 „ |
| 12 | 8 | 10 | 4000 | 45 | 85 | 4130 | 37,17 | 1400 | 700 | 4160 | 443 | 31,6 | 62,64 | 24,8 | 876,9 | 50,5 | 2,36 „ |
| Sa. | 106 | — | 53750 | 715 | 1265 | 55730 | 501,57 | 16380 | 8800 | 55190 | 5033 | 30,7 | 61,3 im Durchschnitt | — | 10097,8 | 50 Proc. im Durchschnitt | |

Falle ein grosser Theil des Eisengehaltes reducirt in das Metallbad übergeht. (Manche bezeichnen das auf solche Weise gewonnene Produkt, zum Unterschiede vom Martinmetall, Siemensstahl, weil Siemens der Erste war, welcher dieses Verfahren in die Praxis einführte.) Ein Bild vom Verlaufe des Processes geben folgende Versuche. Die ersten 4 Versuche obiger Tabelle wurden mit grösseren Mengen durchgeführt, doch musste man davon abgehen, weil sich sehr viel Schlacke bildete, welche, damit sie nicht über die Feuerbrücke in die Regenera-

toren dringe, abgezogen werden musste; damit ging aber auch viel Erz aus dem Ofen, was zur Folge hatte, dass das Eisenausbringen aus den Erzen viel ungünstiger ausfiel. Hierauf wurde probeweise eine Charge abgeführt, bei welcher das Erz nicht auf einmal, sondern in kleineren Partien in den Ofen gebracht wurde. Dabei war das Eisenausbringen aus dem Erze 34 Proc., aber der Betriebsverlauf nahm 12 Stunden in Anspruch, ausserdem zeigte sich das Produkt sehr matt, da das Metallbad durch die einzelnen Chargen fortwährend abgekühlt wurde. Die Resultate dieser Versuche wurden in die Tabelle nicht aufgenommen. Vom 5. Versuche angefangen bis zum 12. nahm man die einzelnen Chargen viel kleiner, das Erz wurde mit Roheisen und Kalkstein auf einmal in den Ofen eingetragen, und darauf war, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, das Ausbringen aus dem Erze viel günstiger, aber die für die Zeiteinheit gewonnene Stahlmenge viel geringer; es wurde also der Ofen nicht gehörig ausgenützt. Bei der Bestimmung des Brennstoffes ging der Versuchende von dem Gesichtspunkte aus, dass in einem und demselben Ofen in den das Gas liefernden Generatoren in der Zeiteinheit eine gleiche Gewichtsmenge Brennstoff vergast wird, woraus er folgerte, dass, nachdem die 12 Versuchsproben 106 Stunden in Anspruch nahmen, eine auf gewöhnliche Weise betriebene Charge aber, welche bei 10 Proc. Metallverlust 7,2 Tonnen Ausbringen ergibt, nur 6 Stunden dauert, unter gewöhnlichen Verhältnissen während 106 Stunden 106 : 6 = 17,6 Chargen hätten durchgeführt werden können, jede einzelne mit 7,2 Tonnen Ausbringen, oder dass man während dieser Zeit 17,6 × 17,2 = 126,7 Tonnen Stahl hätte erzeugen können. Bei den 12 Chargen war die gesammte Produktion 55,2 Tonnen, es wurde also 126,7 : 55,2 = 2,3 mal weniger erzeugt als unter gewöhnlichen Verhältnissen. In Folge dessen wird auch der Brennstoffverbrauch, in dem gleichen Verhältniss in Zahlen ausgedrückt, 130 Proc. grösser sein, was ganz natürlich ist, denn das Erz verzögert den Verlauf des Processes wegen des Wärmeverlustes, welcher theils durch die Reduction des Erzes, theils durch die Schmelzung der, zur Bildung der im Erze befindlichen $SiO_2$ nöthigen grösseren Kalkstein-Chargen herbeigeführt wurde. Die Wärme, welche die Schmelzung der in Folge Reduction und Chargirung der Erze entstandenen Schlacke in Anspruch nimmt, kann man berechnen:

Wie aus dem Ausweis ersichtlich ist, war das Ausbringen an Stahl von 32 Chargen 55 190 Kilogrm., davon entfallen auf eine Charge 55 190 : 12 = 4600 Kilogrm. Aus dem Erz war das gesammte Ausbringen 5033 Kilogrm., daher für 1 Charge 5033 : 12 = 420 Kilogrm.; der verwendete Eisenstein war Rotheisenstein, bestand also aus Eisenoxyd; 420 Kilogrm. Eisen entsprechen 546 Kilogrm. Eisenoxyd. Der Erzverbrauch war zusammen 16 380 Kilogrm., daher für 1 Charge 16 380 Kilogrm. : 12 = 1365 Kilogrm. Hiervon abgezogen jene Erzmenge, welche reducirt in das Eisen ging, bleiben 1365—546 = 819 Kilogrm. Seien davon 19 Kilogrm. hygroskopisches Wasser, so bleiben als reiner Eisenstein 800 Kilogrm. Der Wärmeverbrauch wird also sein:

1. Bei Reduction von 420 Kilogrm. Eisen aus Eisenoxyd 420 × 1796 = 754 320 W.-E. Auf Grund zahlreicher Versuche weiss man, dass, wenn in basisch

n aus dem Metallbad der P-Gehalt bis 0,03 Proc. ausgetrieben s nur bei einer Schlacke möglich ist, deren Si-Gehalt 20 Proc. und man daher bei Erzverwendung zur Bindung der im Erze be- sehr viel Kalkstein in den Ofen bringen muss. Setzen wir also Bindung der in diesen 800 Kilogrm. Eisenstein befindlichen $SiO_2$ alkstein genügend sind, so muss man 950 Kilogrm. Schlacke velche, für 100 Kilogrm. 500 W.-E. gerechnet,
500 = 475 000 W.-E. zur Schmelzung der aus den Zuschlägen hlacke erforderlich sind. Wenn man nun die Temperatur des 1400° annimmt, so muss das Erz und der zur Bindung der in dlichen $SiO_2$ chargirte Kalkstein auf diese Temperatur gebracht also
rlich zur Erhitzung des Zuschlagerzes und des Kalksteins auf n die specifische Wärme der Zuschläge mit 0,352 annimmt:

950 + 1400 × 0,352 = 468 160 W.-E.

ustreiben des im Erze befindlichen Wassers:

19 × 657 = 12 103 W.-E.

ung dieses 100° besitzenden Dampfes auf 1400° wird der Ver- × 0,48 × 1300 = 11 856 W.-E.; in Summe wird also der Wärme- Austreiben des Wassers 23 959 W.-E. sein. Der ganze Wärme- o betragen:

| | |
|---|---|
| Folge Reduction des Eisenoxydes . . | 754 320 W.-E. |
| Schmelzung der Schlacken . . . | 475 000 „ |
| Erhitzung der Schlacken auf 1400° . | 468 160 „ |
| r Austreibung des Wassers und Er- zung des Wasserdampfes auf 1400° . | 23 959 „ |
| Summe | 1 721 439 W.-E. |

men, dass bei der Siemens-Regenerativ-Feuerung von der cklungsfähigkeit der verwendeten Kohle nur 20 Proc. erden, würde zur Erzielung der 1 721 439 W.-E. also 00 = 1435 Kilogrm. Kohle nöthig sein, von welchen bei Pro- 69 Stahl, auf 100 Kilogrm. Stahl 1435 : 46 = 31 Kilogrm. n. Dieser grössere Wärmeverbrauch äussert sich während darin, dass die Charge, welche scheinbar kochend fliesst, Kochens matter wird und die besser gefrischten Theile an en, weil im Metallbade die gehörige Hitze zur Erhaltung flüssigen Zustand fehlt. Diese Häftlinge schmelzen erst eit mit neuerlicher Erhöhung der Hitze und dies ist haupt- rsache, dass die Charge so langsam verläuft. Die Resultate ellt, gelangt man zu folgender Tabelle:

| Aus- bringen aus 00Kilogr. Erz | Aus- bringen aus dem Eisen- gehalte des Erzes | Um wie viel ist der Brennmaterial- verbrauch grösser als beim gewöhn- lichen Betrieb | | Produktion für die Zeiteinheit: bei reiner Erz- benutzung | Produktion für die Zeiteinheit: bei ge- wöhnl. Betrieb |
|---|---|---|---|---|---|
| n Proc. ausgedrückt | | im Verhält. | in Proc. | Tonnen | |
| 22,6 | 36 | 2,25 | 125 | 0,533 | 1,2 |
| 35,6 | 59 | 2,34 | 134 | 0,511 | 1,2 |
| 30,7 | 50 | 2,3 | 130 | 0,52 | 1,2 |

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass bei grösseren Chargen das Ausbringen aus den Erzen und der Brennmaterialverbrauch kleiner ist, weil sich aus den Erzen weniger reducirt, indem ein Theil derselben mit der Schlacke entfernt wird. Bei kleineren Posten ist das Ausbringen aus den Erzen günstiger, aber hier ist wieder der Brennstoffverbrauch grösser; die in der Zeiteinheit ausgebrachte Stahlmenge ist noch kleiner, daher die Ausnützung des Ofens noch schlechter. Die Qualität des Produktes ist auch viel schlechter, als das auf gewöhnlichem Wege fabricirte Produkt, denn in Folge des in der Schlacke befindlichen grösseren $SiO_2$-Gehaltes kann man den Phosphor nicht so vollkommen ausscheiden, wie beim gewöhnlichen Betrieb. Er kann zwar durch noch grössere Kalksteinzuschläge herabgedrückt werden, aber dies würde wieder den Verlauf des Processes unverhältnissmässig verlängern. Daraus sehen wir, dass der Process mit Erzen zur Massenproduktion wirthschaftlich nicht vortheilhaft ist und andererseits, dass die Qualität des Produktes auch nicht so gut ist und dass die $SiO_2$-reiche Schlacke die Wände des Ofens sehr zerstört. In kleineren Chargen kann man dagegen das Erz mit grossem Vortheile zur Beförderung des Processes oder des Frischens verwenden; das auf solche Art benützte Erz wirkt beschleunigend auf den Verlauf des Processes, wenn das Metallbad eine solche Hitze besitzt oder besser, wenn darin ein solcher Hitzeüberschuss vorhanden ist, dass es bei der Reduction des Erzes sich nicht fühlbar abkühlt.

Das basische Verfahren empfiehlt Odelstjerna[1]) auch in Schweden einzuführen.

Ueber das Martinverfahren in Nordamerika hielt H. Cambpell in Chicago einen Vortrag, über welchen A. Ledebur[2]) berichtet. Er giebt für einen 25-Tonnen-Ofen mit saurem Futter für 1 Tonne des erzeugten Metalles folgende Wärmeübersicht:

Wärmeeinnahme.

| | W.-E. |
|---|---|
| Durch Verbrennung von Kohle erzeugt | 2 377 420 |
| Durch Verbrennung der Bestandtheile des Einsatzes erzeugt | 143 000 |
| zusammen | 2 520 420 |

Wärmeausgabe.

| | W.-E. | in Hundert-theilen |
|---|---|---|
| Verlust durch Rostdurchfall | 140 650 | 5,6 |
| Verlust im Gaserzeuger und der Leitung | 694 840 | 27,6 |
| Durch die heissen Verbrennungserzeugnisse mitgenommen | 246 710 | 9,8 |
| Durch unverbrannte Gase und den Luftüberschuss mitgenommen | 69 390 | 2,8 |
| Vom flüssigen Metall aufgenommene Wärme | 290 000 | 11,5 |
| Wärmeverlust durch Ausstrahlung | 1 078 830 | 42,7 |
| zusammen | 2 520 420 | 100,0 |

1) Jernkont. Annal. 1892; Stahl und Eisen 1893 S. 323.
2) Stahl und Eisen 1892 S. 906; 1893 S. 870.

n bestätigen die bekannte Thatsache, dass die Wärme-
Flammöfen, auch in solchen mit Siemensfeuerung, stets
venn man sie mit der in Schachtöfen erreichbaren Wärme-
gleicht. Zur Ermittlung, wieviel Eisen bei Erzzusatz aus
irt wird, setzte man in einem 25-Tonnen-Ofen mit saurem
n Einsätzen verschiedene Erzmengen mit bekanntem Eisen-
berechnete aus dem Gewicht und der Zusammensetzung der
nge des verschlackten und des reducirten Eisens. Aus der
gt, dass von dem gesammten Eisengehalt des Erzes reducirt

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ›ei Zusatz | von | 50 bis | 200 | Pfd. | Erz | 27 | Proc. |
| „ | „ | „ 300 „ | 500 | „ | „ | 52 | „ |
| „ | „ | „ 500 „ | 700 | „ | „ | 65 | „ |
| „ | „ | „ 800 „ | 1100 | „ | „ | 79 | „ |

iltniss des reducirten Eisens zu dem verschlackten steigt
[enge des zugesetzten Erzes; ein genaueres Bild von dem
Eisens im Erze lässt sich jedoch erst gewinnen, wenn
nmensetzung des eingesetzten Metalls in jedem einzelnen
wird. Je mehr reducirende Körper (Kohlenstoff, Mangan)
, desto weniger Eisen wird verschlackt werden. Der
des Einsatzes kann im sauren Ofen durch theilweise
u schwefliger Säure vielleicht mitunter in geringem Maasse
den; häufiger lässt sich eine Anreicherung des Schwefel-
ten. Aus schwefelhaltigen Gasen nimmt das Metall Schwefel
nn bei Erzzusatz dem Metall aus den Erzen Schwefel
den. — Ueber das Verhalten des Schwefels im
n wurden zahlreiche Versuche angestellt. Bei Ver-
chwefelreicher Einsätze erhielt man folgende Ergebnisse:

| efelgehalt | | Zusammensetzung der Endschlacke | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| im Blocke | Ab- oder Zunahme nach Spiegeleisenzusatz | $SiO_2$ | FeO | MnO | CaO | S |
| 0,022 | — 0,048 | 17,90 | 20,34 | n. best. | 46,91 | 0,33 |
| 0,056 | — 0,044 | 18,04 | 20,07 | „ „ | 45,58 | 0,40 |
| 0,062 | — 0,038 | 17,18 | 20,88 | 6,41 | 46,91 | 0,17 |
| 0,120 | — 0,030 | 18,67 | 24,84 | 4,44 | 37,23 | 0,36 |
| 0,052 | — 0,028 | 14,84 | 21,51 | n. best. | 46,75 | 0,54 |
| 0,089 | — 0,021 | 19,54 | 15,48 | 7,15 | 45,95 | 0,44 |
| 0,100 | — 0,020 | 14,52 | 27,27 | n. best. | 39,33 | 0,51 |
| 0,054 | — 0,016 | 15,92 | 20,52 | „ „ | 39,96 | 0,54 |
| 0,089 | — 0,011 | 23,73 | 11,97 | 7,06 | 49,96 | 0,29 |
| 0,062 | — 0,008 | 16,26 | 19,98 | n. best. | 49,50 | 0,43 |
| 0,086 | — 0,004 | 13,78 | 26,91 | 4,85 | 42,14 | 0,56 |
| 0,090 | — 0,000 | 17,97 | 23,94 | n. best. | 44,41 | 0,26 |
| 0,071 | + 0,011 | 16,86 | 16,83 | „ „ | 47,54 | 0,38 |
| 0,107 | + 0,017 | 19,04 | 20,16 | „ „ | 44,89 | n. best. |
| 0,097 | + 0,017 | 20,72 | 16,20 | „ „ | 43,78 | 0,25 |
| 0,095 | + 0,055 | 16,55 | 23,58 | „ „ | 43,14 | 0,53 |

Dagegen ergab sich bei Verarbeitung von 15 Einsätzen mit weniger hohem Schwefelgehalt (0,04 bis 0,10 Proc.), in 12 Fällen eine Abnahme des Schwefelgehalts um 0,01 bis 0,05 Proc., in 2 Fällen blieb der Schwefelgehalt unverändert, in einem Falle fand eine Anreicherung von 0,04 auf 0,07 Proc. statt. Die Versuche bestätigen daher die schon bekannte Thatsache, dass im basischen Martinofen zwar eine theilweise Entschwefelung stattfinden kann, dass aber Nebenumstände hierbei eine Rolle spielen, und dass nicht selten auch eine Schwefelanreicherung bemerkbar wird, zumal wenn schwefelhaltige Gase zur Heizung benutzt werden. Versuche, welche den Zweck hatten, noch besonders den Einfluss des Manganzusatzes auf den Schwefelgehalt zu beleuchten, lieferten folgende Ergebnisse:

| Gehalt des Einsatzes | | Schwefel vor | Schwefel nach |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | Schwefel | Manganzusatz | |
| 0,80 | 0,05 | 0,05 | 0,03 |
| 0,78 | 0,06 | 0,06 | 0,05 |
| 1,25 | 0,06 | 0,05 | 0,04 |
| 0,72 | 0,06 | 0,05 | 0,04 |
| 2,15 | 0,06 | 0,03 | 0,02 |
| 2,40 | 0,07 | 0,05 | 0,06 |
| nicht best. | nicht best. | 0,02 | 0,03 |

Auch diese Zahlen entsprechen der Beobachtung, dass in vielen Fällen durch den Manganzusatz eine theilweise Entschwefelung stattfindet. Im allgemeinen befördert eine stark basische Beschaffenheit der Schlacke die Schwefelabscheidung; in den beiden hier vorliegenden Fällen, wo eine Schwefelanreicherung stattfand, betrug indess der Kieselsäuregehalt der Schlacke nur 19,95 und 17,05 Proc., in den Fällen, wo Schwefel abgeschieden wurde, war er höher. Der Mangangehalt der Endschlacke ist leider nicht angegeben. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen wurde auch der Phosphorgehalt des Eisens vor und nach dem Manganzusatz und der Phosphorsäuregehalt der Endschlacke bestimmt. Man fand hierbei nachstehende Werthe:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P vor Mn-Zusatz . . | 0,009 | 0.032 | 0,023 | 0,025 | 0,027 | 0,016 | 0,007 |
| P nach Mn-Zusatz . | 0,008 | 0,034 | 0,026 | 0,023 | 0,036 | 0,020 | 0,016 |
| $P_2O_5$ der Endschlacke | n. best. | n. best. | 2,40 | 2,29 | 2,00 | 4,37 | 2,88 |

In den meisten Fällen ist demnach eine geringe Zunahme des Phosphorgehalts nach dem Manganzusatz bemerkbar. Auch bei anderen Einsätzen lieferte die Bestimmung des Phosphorgehalts vor und nach dem Manganzusatz im wesentlichen das nämliche Ergebniss. Um zu ermitteln, ob der im Martinofen abgeschiedene Schwefel vollständig in der Schlacke zurückbleibe, wurden Wägungen mehrerer auf ihren Schwefelgehalt untersuchter schwefelreicher Einsätze sowie des Aus-

bringens und der erfolgten Schlacke angestellt und daraus die jedesmal vorhandene Gesammtmenge an Schwefel berechnet:

| | |
|---|---|
| Gesammt-Schwefelgehalt in 3 Einsätzen von je 35 000 Pfund . | 266,0 Pfund |
| Gesammt-Schwefelgehalt des erfolgten Metalls . . . . . . | 79,7 „ |
| abgeschieden | 186,3 Pfund |
| Gesammt-Schwefelgehalt der erfolgten Schlacken . . . . . . | 118,4 „ |

mithin sind 186,3 — 118,4 = 67,9 Pfund Schwefel aus der Schlacke verloren gegangen, d. h. zu schwefliger Säure verbrannt. Der Verlust beträgt 36,4 Proc. des überhaupt abgeschiedenen Schwefels.

Die Gesammtergebnisse seiner Untersuchungen über das Verhalten des Schwefels und Phosphors im basischen Martinofen fasst Campbell in folgenden Sätzen zusammen: 1. Unter gewissen, noch nicht genügend klargelegten Verhältnissen findet keine Schwefelabscheidung statt, auch wenn die Schlacke ausreichend basisch für Phosphorabscheidung ist. — 2. Unter gewissen anderen, jedoch ganz ähnlichen Verhältnissen kann Schwefel bei Gegenwart einer kalkreichen Schlacke abgeschieden werden. — 3. Wenn der Schwefelgehalt des Einsatzes weniger als 0,01 Proc. beträgt, ist die stattfindende Schwefelabscheidung nur unbedeutend. — 4. Ein Zusatz metallischen Mangans befördert zwar die Entschwefelung, aber die Wirkung ist nicht sehr bedeutend und nicht immer gleich. — 5. Ein Zusatz von Manganerzen erleichtert die Schwefelabscheidung. — 6. Unter günstigen Bedingungen kann ein hoher Schwefelgehalt des Einsatzes (0,25 bis 0,30 Proc.) auf weniger als 0,09 Proc. abgemindert werden, ohne dass andere Zusätze als Kalk und Manganerz dafür nothwendig sind. — 7. Die Berechnung ergibt, dass sowohl beim Thomas- als beim Martinverfahren Phosphor verflüchtigt werden kann und Schwefel, nachdem er in die Schlacke übergegangen ist, theilweise verflüchtigt wird. — Hinsichtlich des Verhaltens des Mangans im basischen Martinofen bemerkt Campbell, dass bei der eine starke Oxydationswirkung (durch Erzzusatz) beanspruchenden Verarbeitung eines kohlenstoffreichen Einsatzes auch das Mangan fast gänzlich abgeschieden werde, während bei der Verarbeitung von Einsätzen mit nicht mehr als 0,50 bis 0,75 Proc. Kohlenstoff bei etwa 0,60 Proc. Mangan von diesem Mangangehalte 0,20 bis 0,30 Proc. in dem entkohlten Metalle zurückbleiben können, und bei Zusatz von Manganerzen könne selbst unter stark oxydirenden Einflüssen Mangan reducirt werden. Aus den Versuchen über die Reduction von Phosphor aus der Schlacke im basischen Ofen zieht Campbell folgende Schlussfolgerungen: 1. Bei Schlacken mit weniger als 5 Proc. $P_2O_5$ und nicht mehr als 20 Proc. $SiO_2$ beträgt die Phosphorreduction höchstens 0,01 Proc., und ist gewöhnlich gleich Null. — 2. Bei Schlacken mit 5 bis 10 Proc. $P_2O_5$ und nicht über 19 Proc. $SiO_2$ beträgt die Phosphorreduction höchstens 0,015, im Mittel nicht über 0,005 Proc. — 3. Bei Schlacken mit 10 bis 15 Proc. $P_2O_5$ und nicht über 17 Proc. $SiO_2$ beträgt die Phosphorreduction höchstens 0,02 Proc. und im Mittel nicht über 0,005 Proc. — 4. Bei Schlacken mit 15 bis 20 Proc. $P_2O_5$

und nicht über 12 Proc. $SiO_2$ beträgt die Phosphorreduction höchstens 0,02 Proc. und im Mittel nicht über 0,01 Proc.

Magnesiaziegel bespricht C. Bischof[1]). Magnesit wird heftig geglüht, d. h. todtgebrannt, wozu der Mendheim'sche Gasofen geeignet ist, dann mit einem Bindemittel (Magnesiumchlorid, Magnesiumhydrat, Soda o. dgl.) vermischt, in hydraulischen Pressen zu Steinen geformt, langsam getrocknet, dann heftig geglüht. Ausser dem Entphosphorungsprocess, bei dem die Magnesia die Phosphorsäure aus dem schmelzenden Roheisen aufnimmt, benutzt man die Ziegel oder auch vorsichtig behandelte Stampfmasse aus todtgebranntem Dolomit in Erbsengrösse mit Theer versetzt, zur Ausfütterung von Kalkcement- und Strontianbrennöfen, wo es auf ein basisches Futter wesentlich ankommt, ferner in Bleihütten und Antimonwerken. Bei einer Temperatur bis zu etwa 1600° sind dieselben ausserordentlich widerstandsfähig, steigt die Temperatur aber höher, so ändert sich mit dem Eintritt von schmelzenden Verbindungen die Haltbarkeit. Zum Mauerwerk aus den Magnesiasteinen wendet man als Cement Magnesia- und Theermörtel an. Die aus basischen Ziegeln gemauerten Böden sind überhaupt haltbarer als die gestampften. Auf möglichst schmale Fugen ist dabei zu sehen. Weiterhin werden aus Magnesiasteinmasse Tiegel, Muffeln, Düsen, Röhren und Kapellen hergestellt.

Magnesit für die basische Ausfütterung von Flusseisenöfen. H. Wedding[2]) bespricht das Vorkommen des Magnesits. Zur Erzeugung eines untadelhaften Sintermagnesits ist die höchste Weissglut erforderlich, und um in keiner Weise die Magnesia zu verunreinigen, ist die Zone des Ofens, welche für die höchste Temperatur in Anspruch genommen wird, mit Magnesiasteinen ausgekleidet. Die Beimengungen des Magnesits an Kieselsäure und an Eisenoxyd sind so gering, dass eine Verschlackung des Magnesits nicht eintritt, sondern nur eine schwache Verdichtung durch Sinterung. Die Oefen arbeiten ununterbrochen, alle 6 Stunden wird der fertig gebrannte Sintermagnesit gezogen und dann mittels Aufzuges zur mechanischen Sortirung übergeführt, dort entstaubt, d. h. von dem inzwischen hydratisirten und dabei zerfallenen Kalke befreit und von Quarz und etwa noch vorhandenen anderen fremden Beimengungen von Hand befreit. Durch die Entstaubung geht der Kalkgehalt erheblich herab. Von hier aus geht das versandfähige Gut in die Verladeabtheilung. Das Uebrige wird zerkleinert, und aus ihm werden die Magnesiasteine vermittels einer hydraulischen Presse unter einem Druck von ungefähr 300 Atm. gepresst, getrocknet und dann in Kammern unter unmittelbarer Einwirkung überschlagender Flammen zu je 3000 bis 6000 gebrannt. Für besondere Zwecke, Tiegel, Ferne (Düsen) und dergl. mehr wird doppelt gebrannter Magnesit verwendet; ja es werden diese Gegenstände selbst noch zwei-, auch dreimal gebrannt. Die Formen,

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 27.
2) Verhandl. d. Ver. f. Gewerbfl., Sitzungsber. 1893 S. 34.

in welchen die Steine hydraulisch gepresst werden sollen, sind aus härtestem Stahl gefertigt, aber selbst dieser wird in überraschend kurzer Zeit mechanisch abgenutzt und unbrauchbar. — Je reiner und freier an Kalk eine Magnesia ist, um so schwieriger verbindet sie sich mit Kieselsäure zu einem Silicat. Aus diesem Grunde gelingt es, den basischen Herd eines Flammofens durch reine Magnesia an der Trennungsfuge allein ausreichend von dem Einfluss eines aus Quarzsteinen bestehenden sauren Gewölbes zu schützen, ohne an dieser gefährlichsten Stelle eine Verschlackung befürchten zu müssen. — Obwohl man bei geeignetem Material von Roheisen in der Thomasbirne genau ebenso gute Produkte erzielt, wie in einem Flammofen, gibt man dem Flammofen doch in drei Fällen den Vorzug, nämlich: 1. und ganz besonders, wenn man ein Material hat, welches zu arm an Phosphor ist, um in der basischen Bessemerbirne verarbeitet zu werden, aber zu reich daran, um für den sauren Process Verwendung finden zu können, mit anderen Worten, für ein Roheisen, welches zwischen 0,1 und 1,5 Proc. an Phosphor enthält. Lange Zeit ist dieses Material gar nicht zu Flusseisen verarbeitbar gewesen, und man hat es nur im Puddelofen zu Schweisseisen verarbeiten können. Das ging so lange, als das erpuddelte Eisen erheblich niedriger im Preise stand als das basische Flusseisen. Die Sachlage hat sich heute umgekehrt, und der Puddelprocess geht seinem Ende entgegen. — 2. Der zweite Fall, in dem man dem basischen Flammofen den entschiedenen Vorzug gibt, ist der, wenn man aus anderen Gründen, als wegen des Phosphorgehalts, ein nicht ausreichend für den Thomasprocess geeignetes Eisen verwenden muss, z. B. ein zu siliciumreiches oder zu manganarmes Roheisen, oder aber bei Verwendung eines in der Zusammensetzung oft wechselnden Schrotts (Abfalleisen). Dann kann man dennoch im Flammofen ein vorzügliches Produkt erzeugen, zumal seine Beschaffenheit durch beständige Probenahme controlirt werden kann, sowohl in Bezug auf Reinheit von fremden Substanzen, als in Bezug auf Höhe des Kohlenstoffgehaltes. — 3. Ein dritter Vorzug des basischen Flammofens aber bildet sich in allerneuester Zeit immer stärker heraus. Es ist die Benutzung dieses Flammofens zur Herstellung von Flusswaaren, d. h. von Waaren aus Flusseisen, welche denselben Zweck haben sollen wie Waaren aus Gusseisen, aber welche dadurch, dass sie aus Flusseisen gegossen worden sind, viel höhere Festigkeitseigenschaften als jene erhalten. Sie bestehen ja aus schmiedbarem Eisen, besitzen daher an sich schon eine etwa viermal höhere Festigkeit als Gusseisen und sind infolgedessen für alle Maschinentheile, welche hoher Inanspruchnahme unterliegen müssen, besonders geeignet. Gerade für diesen letzten Fall ist die Zukunft des basischen Flammofens eine ungemein grosse, und viele Giessereien legen sich bereits verhältnissmässig kleine Flammöfen für einen Fassungsraum von 1 bis 2 Tonnen Eisen an, um mit ihnen den steigenden Bedarf an Flusswaaren zu befriedigen, ein Verfahren, welches unzweifelhaft richtiger ist, als etwa für den gleichen Zweck kleine Bessemerbirnen (Kleinbessemereien) einzurichten. Uebrigens hat die Magnesia nicht nur Bedeutung

für die Flusseisenerzeugung im Flammofen und in der Birne, sondern auch andere Theile der Eisenerzeugung, Hochofen, Kupolofen, Eisenmischer und Entschwefelungsapparat ziehen davon Nutzen, und auch in anderen Zweigen, wie Kupfer-, Blei- und Nickelhüttenwesen, findet Magnesia noch ein weites Feld. — Man benutzt gegenwärtig zur Ausfütterung basischer Oefen ausser Magnesia noch oft gebrannten Dolomit, zuweilen Chromeisenerz. Chromeisenerz, welches an sich alle Eigenschaften eines guten Materiales für einen basischen Herd einschliesst, ist von vornherein wegen seines überaus hohen Preises und der infolge seines sehr hohen spec. Gew. entstehenden bedeutenden Frachtkosten auf den meisten Hüttenwerken ausgeschlossen. Die Versuche, die damit ganz besonders in Frankreich angestellt worden sind, haben zwar einen guten technischen, aber im Laufe der Zeit nirgends einen günstigen finanziellen Erfolg gehabt, und man hat es selbst da aufgegeben, wo Lagerstätten desselben in der Nähe sind [1]). Nur noch als Trennungsschicht zwischen Herd und saurem Gewölbe findet es dann Anwendung, wenn der Herd aus Dolomit besteht; ist er aus Magnesit hergestellt, so ist die trennende Chromerzschicht ganz entbehrlich. Unter den beiden anderen Zustellungsmaterialien ist der Magnesit dem Dolomit erstens beim Kaltlegen des Ofens wegen des Fehlens aller hygroskopischen Eigenschaften vorzuziehen. Ferner lässt sich gebrannter Dolomit längere Zeit nicht aufbewahren, ohne aus der Atmosphäre Feuchtigkeit aufzunehmen und unverwendbar zu werden, und zwar in um so stärkerem Maasse, je mehr Kalk er enthält. Selbst wenn der Ofen in beständigem Betriebe bleibt, wirken die Temperaturschwankungen erheblich auf Dolomit ein und die Reparaturen nehmen viel Zeit und eine Menge Material in Anspruch. Sodann kann der Dolomit nicht in unmittelbare Berührung mit Kieselsäure, also mit dem sauren Gewölbe des Flammofens gebracht werden, ohne zu Verschlackungen Veranlassung zu geben. Der Magnesit dagegen vereinigt sich auch bei den höchsten Temperaturen der Praxis nicht mit Kieselsäure. Dagegen kann man anführen, dass Magnesit theurer sei als Dolomit. Das ist zwar zutreffend, aber ein guter Dolomit ist auch nicht häufig und im Laufe der Zeit wird der Magnesit trotz seiner höheren Anschaffungskosten billiger, weil man die bereits gebrauchten und bei Hauptreparaturen der Apparate ausgebrochenen Theile bequem wieder verwerthen kann. Allerdings muss eine Magnesitzustellung sorgfältig hergestellt und behandelt werden, auch empfiehlt es sich, während der zeitweisen Ausserbetriebstellung des Ofens denselben doch immer warm, d. h. über 100°, zu halten und nicht ganz abkühlen zu lassen; es empfiehlt sich ferner, beim Abkühlen und beim Anheizen schroffe Temperaturwechsel möglichst zu vermeiden, d. h. beim Abkühlen geschlossene Thüren und nicht völlig geöffnete Ventile anzuwenden, ferner den Herd nach beendeter Hitze von Schlackenansätzen gut zu reinigen.

1) Z. B. in Ungarn trotz der benachbarten bosnischen Lagerstätten. Uebrigens wechselt die Zusammensetzung des Chromeisenerzes auch sehr.

Dazu genügt gewöhnlich Aufwerfen einer Schaufel Sand, worauf baldigst die dünnflüssige Schlacke ohne Schwierigkeit abgezogen werden kann. Im übrigen ist die Art der zu verwendenden Magnesia nicht gleichgültig. Man verwendet am besten sintergebrannten Magnesit, welcher ganz frei von hygroskopischen Eigenschaften ist, insofern darunter verstanden wird, dass das Wasser nicht in chemische Verbindung eintritt. Feuchtigkeit nimmt er allerdings auch auf und diese muss vor seiner Verwendung durch vorsichtige Erhitzung stets ausgetrieben werden. Wenn seine wichtigste Eigenschaft auch ist, dass er sich der Kieselsäure gegenüber vollständig indifferent verhält, so gilt dies doch nicht von der Thonerde. Thonerde muss vielmehr von ihm ganz ferngehalten werden. Aus diesem Grunde muss man sowohl ein Gewölbe aus Scharmottsteinen als einen Unterbau aus feuerfesten Thonziegeln vermeiden. Das Gewölbe darf nur aus Quarzziegeln bestehen, der Unterbau kann zwar ebenfalls daraus hergestellt werden, wird besser aber aus Magnesiaziegeln errichtet, welche dann gleiche Ausdehnung mit dem Futter erleiden. Da, wo man Dolomitherde und Dinasgewölbe anwendet, pflegt man neuerdings statt des Chromeisenerzes eine Zwischenlage von reinem Sintermagnesit einzufügen und auch hier einen Unterbau aus Magnesiaziegeln zu verwenden. — Der Aufbau eines Magnesiaherdes kann in mehrfacher Weise erfolgen. Der Herd kann gemauert, als Stampfherd oder als Sinterherd hergestellt werden. In allen Fällen erhält er am besten einen Unterbau aus scharf gebrannten Magnesiaziegeln. Beim Aufmauern des Herdes aus Magnesiaziegeln muss man von vornherein geeignete Formziegel benutzen, damit die Mörtelmasse so gering wie möglich werde. Diese besteht aus einem Brei von mit feingemahlener Flammofenschlacke gemengter Magnesia. Trocken zu mauern, ist unzweckmässig, da die specifisch leichtere Magnesia in dem schwereren Eisenbade nach oben treibt. Jedenfalls empfiehlt sich bei einem gemauerten Herde die Anwendung eines umgekehrten Gewölbes, wie beim Bodenstein eines Hochofens. Bei Stampfherde dient als Bindemittel der Magnesia Steinkohlentheer, welcher durchaus wasserfrei sein soll. Das Material verarbeitet man so heiss als möglich, damit aus der fertig gestampften Masse sich nicht etwa nachträglich Wasserdämpfe entwickeln, welche bei der Dichtigkeit der gestampften Masse nicht entweichen können, ohne Sprünge zu erzeugen. Der Steinkohlentheer muss eine solche Beschaffenheit haben, dass er in hoher Hitze zusammensintert, nicht aber bei der Koksbildung sich aufbläht, weil er sonst eine gewisse Porosität der gestampften Theile veranlasst. Zu Theermörtel ist gemahlener, sintergebrannter Magnesit zu nehmen und zwar 25 Th. Mehl, den Rest als Körner von 2 bis 5 Millim. und von Erbsen-, Bohnen- und Nussgrösse. Der Theerzusatz schwankt zwischen 8 und 12 Proc. vom Gewichte des Magnesits. Man trägt die Stampfmasse in schwachen Schichten ein und presst sie mit rothwarmen eisernen Stampfern so lange gleichmässig und fest, als sich noch die geringste Spur von Elasticität zeigt. Der Magnesiaumwandung des Ofens, sie möge aufgestampft oder aus Ziegeln aufgemauert sein, gibt man gegen

den Herd einen treppenförmigen Abfall, der sich von oben nach unten etwa um 20 Centim. verstärkt. — Eine langdauernde Aufbewahrung fertigen Theermörtels und fertiger Theerstampfmasse ist nicht räthlich, da sie leicht wieder Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufsaugt. — Man hat zuweilen den Magnesit anstatt mit Steinkohlentheer mit Dolomitmilch verbunden und dadurch ein Zusammenbacken in der Hitze herbeigeführt. Aber dieses Verfahren hat sich nicht überall bewährt und ist jedenfalls bedenklich. — Zur Herstellung des Magnesiasinterherdes wird feingemahlener, sintergebrannter Magnesit, vermischt mit 5 Th. gemahlener reiner basischer Martinschlacke, welche 10 bis 15 Proc. Kieselsäure, $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Proc. Thonerde und 18 bis 30 Th. Kalk zu enthalten pflegt, verwendet. An Stelle der Schlacke benutzen einige Werke auch feingemahlenen Walzsinter oder Hammerschlag. Auf dem Unterbau wird in Schichten von nicht über 10 Millim. Höhe das Schlackenmagnesitgemisch zum Einsintern aufgetragen, sorgsam ausgeglichen und durch starkes Feuern gesintert. Man erreicht die ausreichende Herdstärke der Regel nach mit drei Schichten. Die oberste Schicht wird schliesslich geglättet und in die erwünschte Form gebracht. Ein solcher Sinterherd ist von ungemein langer Dauer und scheint über alle anderen Herdarten den Sieg davon zu tragen. Man braucht einschliesslich des Ofenbaues 15 bis 20 Kilogrm. Magnesit auf 1 Tonne Flusseisen. Auf jede Hitze kommen höchstens 50 bis 100 Kilogrm. zur Auslassung. — Obwohl für Birnenfutter dieselben Regeln gelten und hier nur an der Ausgussmündung die Nothwendigkeit herantrat, Quarzziegel mit dem basischen Materiale in Berührung zu bringen, hat man bisher doch noch meist dem Dolomit den Vorzug gegeben, nach Wedding ohne triftigen Grund. Da es ausserdem gelingt, Stampfböden, ja selbst Ferne (Düsen) aus Magnesit sehr brauchbar herzustellen, wenn nur der nöthige Druck beim Stampfen durch Maschinen hervorgebracht wird, so liegt thatsächlich kein Grund vor, den hier im Verlauf der Zeit wohl auch finanziell vortheilhaften Magnesit an die Stelle des Dolomits treten zu lassen. — In Hochöfen, welche mit niedrig silicirter Schlacke arbeiten, empfiehlt sich eine Bodensteinüberdeckung aus Magnesiaziegeln, die nach Angabe des Leiters eines grossen rheinischen Hochofenwerks sich nach drei Jahren fast unverändert erhalten hat.

**Bessemerverfahren.** Zum Ueberhitzen des Eisens in der Birne, um die Herstellung von Gussstahl bei Beschickungen von etwa 100 Kilogrm. zu ermöglichen, setzen Ch. Walrand und E. Legenisel (D. R. P. Nr. 64 950) beim Verschwinden der Kohlenstoffflamme Silicium oder Phosphor bezw. deren Legirung zu und fahren mit Blasen so lange fort, bis diese verbrannt sind. Eine Beschickung von 100 bis 1000 Kilogrm. Hämatit wird z. B. in der Bessemerbirne in der ersten Periode 8 bis 12 Minuten, in der zweiten Periode 6 bis 10 Minuten lang behandelt; dann setzt man 2 bis 7 Proc. geschmolzener Siliciumlegirung hinzu und fährt mit dem Blasen fort, bis die Kohlenstoffflamme wieder erscheint, was nach etwa 1 bis 2 Minuten eintritt, je nach dem Verhält-

niss des zugesetzten Siliciums. Dann stellt man das Blasen ein und versetzt das Bad, wie beim Bessemerverfahren, mit den Sauerstoff beseitigenden Zusätzen (Ferromangan, Spiegeleisen, Ferrosilicium geschmolzen oder in Stücken) und bewirkt dann den Guss, wobei das geschmolzene Metall, ohne Rückstand zu hinterlassen, aus der Giesskelle fliesst.

Die Kleinbessemerei geht nach O. Vogel[1]) in Amerika zurück. Voraussichtlich wird das Herdschmelzverfahren nicht nur die Kleinbessemerei, sondern auch die Grossbessemerei mehr und mehr ersetzen.

Die Herstellung des Birnenfutters durch maschinelles Stampfen beschreibt B. Versen[2]).

Das Bessemern in Schweden beschreibt R. Akermann[3]). Bei dem niedrigen Siliciumgehalte des schwedischen Bessemerroheisens pflegt das Kochen 1$^1/_2$ bis 3 Minuten nach dem Einlassen des Windes zu beginnen, während die gesammte Zeitdauer des Blasens nicht über 7 bis 10 Minuten beträgt. Nur bei hohem Mangangehalt des Roheisens kommt es vor, dass das Blasen 15, auch wohl 20 Minuten währt. Jenem raschen Frischen entspricht der reichlich bemessene Düsenquerschnitt, welcher 30 bis 35 Quadratcentim. für je 1 Tonne Roheisen zu betragen pflegt. Ausnahmsweise steigt er bis auf 50 Quadratcentim. und sinkt in anderen Fällen bis auf 15 Quadratcentim. Da jedoch der Einsatz nicht über 3000 bis 3500 Kilogrm. zu betragen pflegt, ist der gesammte Düsenquerschnitt immerhin nicht sehr beträchtlich (gewöhnlich 80 bis 120 Quadratcentim.). Jede Oeffnung hat 9 bis 10 Millim. Durchmesser. Der Birnendurchmesser pflegt 1,5 bis 1,6 Meter, am Boden nur 1,2 bis 1,3 Meter, die Höhe von Bodenoberfläche bis zur Halsmitte 2 bis 2,5 Meter zu betragen. Die Windspannung schwankt zwischen 400 bis 1000 Millim. Quecksilbersäule; 600- bis 900pferd. Maschinen dienen zum Betriebe der Gebläse.

Das Thomasverfahren in Belgien bespricht Ch. Palgen[4]). Das verwendete Roheisen soll folgende Beschaffenheit zeigen. Der Siliciumgehalt kann 0,2 bis 1,0 Proc. und selbst etwas darüber betragen, doch empfiehlt es sich, nicht ganz 1 Proc. zu erreichen, weil sonst das Birnenfutter zu viel leidet. Bei einem Siliciumgehalt von unter 0,7 Proc. muss, wenn nicht flüssiges Roheisen direct vom Hochofen entnommen wird, ein Schmelzkoks von erster Qualität im Kupolofen verwendet werden, weil sonst die Chargen bedeutend zu kalt gehen. Der Mangangehalt muss in letzterem Falle derart erhöht werden, dass er bei 0,4 Silicium über 2 Proc. beträgt, weil sonst der Stahl kalt wird, sich schlecht oder gar nicht giessen lässt und die Blöcke viele Blasen zeigen werden.

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 48.
2) Stahl und Eisen 1893 S. 920.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 920.
4) Americ. Manufact. 52 S. 1117; Mém. de l'Union des ingen. de Louvain 1892; Stahl und Eisen 1893 S. 101.

Es muss beachtet werden, dass der Schmelzprocess im Kupolofen den Gehalt an Silicium, Mangan und Kohlenstoff abnehmen lässt. Beim directen Betriebe kann das Roheisen etwas weniger Silicium enthalten, weil dasselbe bei normalem Hochofenbetriebe stets sehr heiss ist. — Der Schwefelgehalt verdient besondere Beachtung, da er beim Schmieden des Stahls Risse verursachen kann. Bei einem Schwefelgehalt von 1,0 Proc. hat der Stahl Neigung rissig zu werden. Streng genommen könnte demnach beim Betriebe in zweiter Schmelzung ein Roheisen mit 0,1 Proc. Schwefel verwendet werden, da beim Schmelzen im Kupolofen bei Verwendung von schwefelfreiem Koks eine Entschwefelung stattfinden kann; das Roheisen muss ausserdem sehr manganreich sein; auch beim basischen Converterbetrieb nimmt der Schwefelgehalt etwas ab. Beim directen Betriebe muss der Schwefelgehalt unter 0,1 Proc. gehalten werden. Dies wird jetzt mit Leichtigkeit erreicht, da man regelmässig Thomasroheisen erzeugt, dessen Schwefelgehalt nur Spuren und bis höchstens 0,07 Proc. beträgt. Der zulässige Schwefelgehalt im Stahl hängt hauptsächlich von dem Verwendungszweck desselben ab; bei Maschinentheilen, Platinen u. dgl., d. h. für Stahlsorten, welche eine grössere Verarbeitung erleiden sollen, muss man natürlich etwas vorsichtiger sein, doch ist bei Verwendung von Roheisen von 0,06 Proc. Schwefel nichts zu befürchten. — In Hayingen wird das bekannte Entschwefelungsverfahren des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins (J. 1891. 187) angewendet. Die Betriebskosten dieses Verfahrens sollen bei einer jährlichen Produktion von 100 000 Tonnen nicht mehr als 0,08 Mark für die Tonne betragen. Ein Vortheil dieses Verfahrens besteht ferner darin, dass man mit demselben ein ebenso regelmässiges und schwefelarmes Roheisen erzielt, als dies durch die zweite Schmelzung im Kupolofen erreicht werden kann. — Der Phosphorgehalt kann sich zwischen 1,80 und 2,40 Proc. bewegen, je nachdem der Hochofen ohne oder mit Puddelschlacken im Möller arbeitet (das Ilseder Roheisen mit 2,90 Proc. Phosphor kann natürlich gar nicht in Betracht kommen). Bei 1,80 Proc. Phosphorgehalt muss das Roheisen etwa 1,0 Proc. Siliciumgehalt haben, dasselbe muss stark halbirt oder sogar grau und sehr manganreich (1,75 bis 2,0 Proc.) sein, da sonst zu befürchten wäre, dass der Stahl so kalt würde, dass er sich kaum giessen liesse. Zur zweiten Schmelzung ist ein Roheisen mit 2,30 Proc. Phosphor, 0,70 Proc. Silicium und 1,60 Proc. Mangan geeignet; in erster Schmelzung wird man ebenfalls mit etwas weniger Silicium (1 bis 2 Zehntel weniger) günstig arbeiten. Der Phosphorgehalt kann auch mehr als 2,30 Proc. betragen, doch würde die Entphosphorung nicht gut stattfinden, wenn in diesem Falle das Bad nicht durch Zusatz von Abfällen oder durch einen grösseren Kalkzuschlag abgekühlt würde. Auch muss hier, um guten Stahl zu erzielen, der Mangangehalt des Roheisens höher gehalten werden. — Der Mangangehalt darf nicht unter 1,5 Proc. betragen, ein Gehalt von 1,75 Proc. ist als zweckentsprechend anzusehen. Will man extra gute Qualität oder ganz weiches Flusseisen, welches bei der Abnahme starke

in kaltem Zustande auszuhalten hat, herstellen, so muss
lt höher gehalten werden, da es sich hier darum handelt,
ges und manganarmes Produkt zu erzielen, was bei Ver-
Ferromangan stets schlecht gelingt. — Der Kohlen-
soll demjenigen eines melirten bis grauen Roheisens mit
entsprechen, wenn bei weichem Flusseisen die Qualität
artin-Flusseisen erreicht werden soll. Der Graphitgehalt
hat sowohl beim Bessemer- als beim Thomasprocess stets
, die Qualität des Stahls zu verbessern; graphithaltiges
sich ausserordentlich gut blasen und leidet bei demselben
r nur sehr wenig. — In früherer Zeit war der Betrieb
melzung, weil derselbe den Vortheil bietet, ein Roheisen
gerer Zusammensetzung zu liefern, sehr beliebt. Es ist
i demselben möglich, das Roheisen vorher chemisch zu
d die Gattirung genau zu berechnen, während das früher
gelieferte Roheisen oft sowohl in chemischer Zusammen-
in physikalischer Hinsicht sehr unregelmässig war. Diese
jetzt verschwunden, nachdem man, namentlich durch
heisens mehrerer Hochöfen, ein in jeder Beziehung regel-
kt herstellen kann. Heute arbeiten fast alle grösseren
wie Longwy, Düdelingen, Hayingen und Joeuf, nach dem
ren. Der directe Betrieb bietet folgende Vortheile: 1. Das
ei gleicher Zusammensetzung heisser, deshalb geht die
2. Ersparniss von 7 bis 11 Proc. Koks und 2 bis 3 Proc.
Vegfall der Löhne für den Kupolofenbetrieb; 4. Wegfall
gskosten der Kupolöfen; 5. Vermeidung von Verlust an
langan im Kupolofen; ferner wird eine Wiederanreiche-
efel im Roheisen vermieden. — Nach Angabe eines Stahl-
soll der directe Betrieb gegen den Betrieb mit zweiter
ne Ersparniss von 8 Mark auf die Tonne Stahl bringen.
isen. Beim Schmelzen im Kupolofen verliert das Spiegel-
em Mangangehalt. Dieser Manganverlust wurde fest-
ei gefunden:

| | | Mangan |
|---|---|---|
| m Schmelzen enthielt das Metall | . . | 13,50 Proc. |
| " " " " | . . | 10,89 " |
| | Mithin Verlust | 2,61 Proc. |

ohlung bei weichem Flusseisen sowie zur Vermehrung
alts von Flussstahl wird Ferromangan verwendet. Die
ng des zu Hayingen verwendeten Ferromangans war

| re | Mangan | Kohlenstoff | Phosphor | Schwefel |
|---|---|---|---|---|
| c. | 60,54 Proc. | 5,38 Proc. | 0,06 Proc. | Spuren |

en wurde, um weiches Flusseisen mit 0,10 bis 0,18 Proc.
erhalten, 2 bis 3 Proc. Ferromangan zugesetzt. Hämatit-
bei der Flussstahlerzeugung mit Spiegeleisen vereinigt

verwendet, um hochgekohlten Stahl zu erzielen. Ein solches Eisen enthält 1,26 Proc. geb. Kohlenstoff, 2,74 Proc. Graphit, 2,95 Proc. Silicium, Spuren von Schwefel, 0,02 Proc. Phosphor, 0,21 Proc. Mangan. — Der Zuschlagskalk muss sehr rein und gut gebrannt sein, derselbe wird dunkelroth erhitzt in die Birne eingeführt. Früher wurde der Kalkzuschlag in der Regel zu hoch genommen, jetzt hat man nach und nach den Zuschlag vermindert, so dass man sich der theoretisch nothwendigen Menge nähert. Hörde braucht bei einem Roheisen mit 0,58 Proc. Silicium 14 Proc., Peine bei einem Roheisen mit 0,60 Proc. Silicium 15,2 Proc. Kalk; im Jahre 1883 brauchte letztere Hütte noch 19,5 Proc. Kalk. In Hayingen beträgt der Kalkzuschlag (auf den Einsatz berechnet) bei einem Siliciumgehalt des Roheisens von:

| | |
|---|---|
| 0,20 Proc. | 10,30 Proc. Kalk |
| 0,40 „ | 11,60 „ „ |
| 0,50 „ | 12,90 „ „ |
| 0,60 „ | 14,20 „ „ |
| 0,70 „ | 15,50 „ „ |
| 0,80 „ | 17,50 „ „ |

Die Entphosphorung geschieht um so langsamer, je heisser das Bad ist. Oft muss man, um die Entphosphorung zu bewirken, statt mehr Kalk, Stahlabfälle zusetzen, oder mit anderen Worten das Bad abkühlen. In der Regel wird der Kalk auf einmal vor Einführen des Roheisens aufgegeben. Im Jahre 1881 wurde der Kalk in Creusot sowie in Hayingen in verschiedenen Portionen aufgegeben; zunächst wird vor dem Blasen etwas Kalk eingeschüttet; sobald die Flamme kurz wird, wird die Schlacke entfernt und alsdann ein neues QuantumKalk zum Ueberblasen aufgegeben. Palgen's Erachtens ist dieses Verfahren unzweckmässig, weil das Bad durch den Stillstand und den Zuschlag von kaltem Material zu sehr abgekühlt wird. — Man hat versucht, einen Theil des Kalkzuschlags durch Flussspath zu ersetzen. Der Flussspath macht die Schlacke dünnflüssiger, begünstigt die Entphosphorung während der Blaseperiode, bewirkt einen geringeren Abbrand, macht aber das Bad schliesslich zu kalt. Bei genügendem Flussspathzusatz vermiede man das Nachblasen gänzlich oder brächte es auf ein Minimum. — Es ist von der allergrössten Wichtigkeit, dass das verwendete Roheisen von sehr regelmässiger Zusammensetzung ist. Hat das Roheisen nicht die nöthige physikalische Wärme oder enthält dasselbe zu wenig Silicium, so muss man suchen die Temperatur mit allen zu Gebote stehenden Mitteln zu erhöhen und den Process möglichst beschleunigen. Ist das Roheisen zu heiss oder zeigt die Zusammensetzung desselben mehr als 1,5 Proc. Silicium, 2,5 Proc. Mangan und 2 Proc. Phosphor, so muss das Bad durch Zusatz von Stahlabfällen oder besser von kaltem Thomasroheisen abgekühlt werden. Vor dem Giessen in die Pfanne muss das Bad einige Zeit in der Birne ruhen, da sonst das Metall sehr leicht in der Pfanne durchgehen oder den Giesstrichter zum Schmelzen bringen könnte. — Die Verwendung von alten Coquillen oder verbranntem Brucheisen verursacht

bedeutende Auswürfe beim Blasen und einen hohen Abbrand. Verbranntes Brucheisen bewirkt ferner eine derartige Abkühlung des Bades, dass das Giessen schwierig ist und der Stahl in der Pfanne steif wird. — Ist nun die Qualität des erzeugten Stahls für gut gehalten, so wird die Rückkohlung des Metalls durch Zusatz von Spiegeleisen, Ferromangan oder durch eine Mischung von Spiegeleisen mit grauem Hämatitroheisen vorgenommen. In der Regel wird das Spiegeleisen im Kupolofen geschmolzen, das Ferromangan rothglühend oder kalt in der Birne eingeführt. In neuerer Zeit wird auch die Rückkohlung durch Zusatz von festem Kohlenstoff in Form von Koks oder Anthracit mit gutem Erfolg vorgenommen. — Nach erfolgter Rückkohlung wird der Stahl aus der Birne in die Stahlpfanne gegossen und diese über die zu füllenden Coquillen gebracht. Beim Giessen von Stahl findet eine Saigerung statt, derart, dass die leichteren, d. h. die unreineren Theile nach oben steigen und die schwereren, also reineren Theile sich nach unten in der Giesspfanne sammeln. Demnach sind die zuerst gegossenen Blöcke die reinsten und die letzten die unreinsten. Wie die Untersuchung zeigt, schwankt der Kohlenstoff nur wenig, doch zeigt der Kohlenstoffgehalt am Schluss des Gusses die Neigung etwas zu steigen; der Mangangehalt ist beim ersten Block höher als bei dem letzten; der Phosphorgehalt ist beim ersten Block am schwächsten. Diese Resultate finden sich sowohl für Flussstahl als für Flusseisen in nachstehenden Analysen bestätigt:

| | Flussstahl | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kohlenstoff | | Phosphor | | Mangan | |
| | Beginn | Schluss | Beginn | Schluss | Beginn | Schluss |
| 1 | 0,38 | 0,40 | 0,081 | 0,146 | 0,865 | 0,685 |
| 2 | 0,43 | 0,44 | 0,066 | 0,091 | 0,118 | 0,940 |
| 3 | 0,41 | 0,41 | 0,109 | 0,130 | 0,865 | 0,865 |
| | Flusseisen | | | | | |
| 4 | 0,16 | „ | 0,092 | 0,017 | „ | „ |
| 5 | 0,18 | „ | 0,119 | „ | 0,720 | 0,470 |

Die Unterschiede werden wahrscheinlich um so grösser sein, je reicher an Kohlenstoff und Phosphor der Stahl ist, d. h. je flüssiger derselbe ist. Ferner hat Palgen diese Saigerung bei einem und demselben Block festgestellt und gefunden, dass der Untertheil des Blocks reiner, der Obertheil desselben unreiner ist, nur mit dem Unterschied, dass der unreinste Theil in der Mitte des Blocks, also wo das Metall am längsten flüssig bleibt, sich befindet. Die Versuchsblöcke waren von Chargen Nr. 1771 und 1765 entnommen und hatten, bei 19 Centim. Höhe, oben 60 × 60 Millim., unten 72 × 72 Millim.

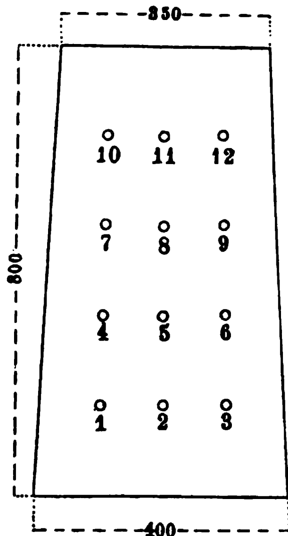
| | 1. Block Anfang | 2. Block Mitte des Gusses | | 3. Block Ende des Gusses | |
|---|---|---|---|---|---|
| Oben . . . | | 0,112 | | 0,130 | |
| In der Mitte . | P = 0,092 | 0,130 | 0,117 | 0,142 | 0,138 |
| Unten . . . | | 0,112 | | 0,130 | |
| Oben . . . | | 0,182 | | 0,257 | |
| In der Mitte . | P = 0,159 | 0,191 | 0,180 | 0,278 | 0,253 |
| Unten . . . | | 0,166 | | 0,225 | |

Auch wurde gefunden, dass die Verunreinigungen von der äusseren Kante nach der Mitte zunehmen. Um dies festzustellen, wurde ein Block in der Mitte durchgeschnitten, an den in Fig. 54 mit 1, 2 u. s. w. bezeichneten Stellen 12 Löcher gebohrt und der Phosphorgehalt an jedem Punkt bestimmt:

| | | |
|---|---|---|
| 10 = 0,063 | 11 = 0,062 | 12 = 0,060 |
| 7 = 0,065 | 8 = 0,064 | 9 = 0,060 |
| 4 = 0,051 | 5 = 0,049 | 6 = 0,047 |
| 1 = 0,041 | 2 = 0,044 | 3 = 0,046 |

Es folgt hieraus, dass die für die chemische Untersuchung sowie für die Zerreissversuche bestimmten Probestücke aus der Mitte des Blocks zu entnehmen sind.

Fig. 54.




Erzeugungskosten des Thomasstahls. Bei der bedeutenden Ausdehnung, welche die Erzeugung von basischem Stahl demnächst in Belgien einzunehmen scheint, dürften nähere Angaben über die dortigen Selbstkosten von allgemeinerem Interesse sein. Die augenblicklich in Bau begriffenen 3 Thomaswerke zu Sclessin (Angleur), Couillet und Providence, welche für hohe Produktion ausgerüstet sein sollen, kommen dem Vernehmen nach gegen Frühjahr 1894 in Betrieb. Es ist ausserdem zu erwarten, dass noch andere belgische Werke, welche bisher nur gepuddeltes Eisen erzeugten, diese Fabrikation nach und nach aufgeben und sich für den Thomasbetrieb einrichten werden, so dass Belgien nach dem Erlöschen der Thomaspatente[1]) oder vielleicht schon eher eine ganz ansehnliche Menge von Thomas-

1) Die Thomas'schen Patente erlöschen in Deutschland am 15. April 1894, in Belgien im Januar 1893.

flusseisen auf den Markt zu bringen im Stande sein wird. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass wenigstens ein ziemlich grosser Theil dieses Materials nur den Ausfall an gepuddeltem Eisen ersetzen wird; immerhin ist vorauszusehen, dass die Entstehung so vieler neuer Werke mit grosser Produktionsfähigkeit eine Ueberproduktion herbeiführen wird, mit welcher die deutschen Werke in erheblichem Maasse zu rechnen haben werden, zumal die Kohlen- und Kokspreise augenblicklich in Belgien nicht höher sind als bei uns, die Arbeitslöhne dagegen dort um 15 bis 20 Proc. niedriger sind als hier. Das Thomasroheisen ist auch aus diesen Gründen in Belgien sehr billig zu haben bezw. herzustellen, so dass sowohl rohe Thomasblöcke wie fertige Fabrikate dort verhältnissmässig niedrige Gestehungskosten aufweisen müssen. Palgen gibt die Selbstkosten für 1 Tonne Thomasblöcke für Belgien wie folgt an:

| | im Einzelnen Mark | im Ganzen Mark |
|---|---|---|
| 1. Rohmaterialien. | | |
| 1161 Kilogrm. Thomasroheisen zu 36 Mark f. d. Tonne | 41,80 | |
| Stahlabfälle | 0,19 | |
| 5,3 Kilogrm. Ferromangan zu 189,70 Mark f. d. Tonne | 1,01 | 43,00 |
| 2. Materialienverbrauch und Löhne. | | |
| 190 Kilogrm. Kalk zu Mark 1,04 % | 1,98 | |
| Koks für Kupolöfen, Birnen, Pfannen u. s. w. | 0,39 | |
| Kesselkohlen | 1,92 | |
| Arbeitslöhne | 2,03 | |
| Feuerfeste Materialien | 0,40 | |
| Diverse Verbrauchsgegenstände | 0,51 | 7,23 |
| 3. Birnenböden und basische Ausfütterung. | | |
| 37 Kilogrm. roher Dolomit zu Mark 4,20 ‰ | 0,16 | |
| Koks zum Trocknen der Böden | 0,29 | |
| Theer | 0,11 | |
| Arbeitslöhne | 0,65 | |
| Diverse Verbrauchsgegenstände | 0,06 | 1,27 |
| 4. Allgemeine Auslagen. | | |
| Beleuchtungskosten, Werkstatts-Arbeiten und Laboratorium | 1,60 | |
| Coquillen | 1,08 | |
| Amortisation des Betriebsmaterials u. s. w. | 0,24 | 2,92 |
| Summe | | 54,42 |

Zu dieser Summe wären die Generalunkosten mit etwa 0,50 Mark für die Tonne hinzuzufügen, so dass die Gesammt-Selbstkosten 54,92 Mark oder rund 55 Mark betragen würden.

Nach Tordeur sollen die Erzeugungskosten für die Tonne betragen:

**Mit Zugrundelegung der Kohlen- und Brennstoffpreise im März 1891.**

| Materialien und Löhne | Charleroi | | Lüttich | | Düdelingen | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Preis d. Roh-materialien °/oo | Selbstkosten | Preis d. Roh-materialien °/oo | Selbstkosten | Preis d. Roh-materialien °/oo | Selbstkosten |
| | Mark | Mark | Mark | Mark | Mark | Mark |
| 1200 Kilogrm. Roheisen . . . . . | 42,04 | 50,45 | 40,21 | 48,25 | 34,64 | 41,57 |
| 165 „ Kohlen . . . . . | 6,80 | 1,12 | 6,80 | 1,12 | 11,22 | 1,85 |
| 45 „ Koks . . . . . . | 12,80 | 0,58 | 11,80 | 0,53 | 16,02 | 0,72 |
| 60 „ Dolomit . . . . . | 4,00 | 0,24 | 4,00 | 0,24 | 4,00 | 0,24 |
| 190 „ Kalk . . . . . . | 6,40 | 1,22 | 6,80 | 1,30 | 8,80 | 1,67 |
| 6 „ Theer . . . . . . | 5,60 | 0,34 | | | 5,60 | 0,34 |
| Feuerfeste Steine, Sand u. s. w. . . | | 0,68 | | | | 0,68 |
| Coquillen und Coquillenböden . . . | | 0,76 | | | | 0,76 |
| Graphitstopfen . . . . . . . . . | | 0,28 | | | | 0,28 |
| Diverse Gegenstände u. Unterhaltung | | 1,12 | | | | 1,12 |
| Abladen der Wagen und Rangirkosten | | 0,08 | | 6,90 | | 0,08 |
| Arbeitslöhne . . . . . . . . . | | 1,67 | | | | 1,67 |
| Generalunkosten . . . . . . . | | 0,40 | | | | 0,64 |
| Amortisation . . . . . . . . . | | 0,40 | | | | 0,40 |
| Rückkohlungsmaterial: 5 bis 6 Kilogr. Ferromangan . . . . . . . | | 1,20 | | | | 1,20 |
| Summe | | 60,54 | | 58,34 | | 53,22 |
| Ab: Gewonnene Thomasschlacken | | 2,40 | | 2,40 | | 2,40 |
| Bleibt netto | | 58,14 | | 55,94 | | 50,82 |

Flusseisenwerke Belgiens bespricht L. de Laveleye[1]).

**Sonstige Verfahren.** Entfernung von Mangan aus flüssigem Roheisen, Flusseisen oder Stahl erzielt der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein (D. R. P. Nr. 67 978) durch Zusatz von Schwefelkies. Wenn man ein Stück Schwefelkies in manganhaltiges flüssiges Eisen taucht, so entsteht sofort eine Schicht von Schwefelmangan auf dem Erzstück. Wirft man ein Körnchen Schwefelkies in manganhaltiges flüssiges Eisen, so erfolgt sofort die Umsetzung in Schwefelmangan, welches als unschmelzbar auf dem Eisen schwimmt. Diese Thatsachen werden benutzt, um flüssigem Eisen, welches zu viel Mangan enthält, dieses zu entziehen, indem man Schwefelkies, am besten feinkörnigen Kies, dem Eisen zusetzt, so zwar, dass eine möglichst vollständige Contactwirkung gesichert wird. Will man z. B. einem Thomas-Roheisen, welches augenscheinlich zu viel Mangan für das directe Verblasen enthält, Mangan entziehen, so streut man auf das flüssige Eisen, um 1 Proc. Mangan aus demselben zu entfernen, auf 10 Tonnen

1) Monit. des Intérêts mat.; Stahl und Eisen 1893 S. 991.

Eisen etwa 100 Kilogrm. Schwefelkies. Ein Roheisenabstich von 10 Tonnen, welcher in sorgfältiger Durchschnittsprobe ursprünglich 2,62 Proc. P, 1,90 Proc. Mn und 0,098 Proc. S enthielt, ergab nach dem Zusatz von 70 Kilogrm. Schwefelkies in gleich sorgfältiger Probe 2,66 Proc. P, 1,29 Proc. Mn und 0,096 Proc. S. Ein anderer Abstich erhielt während des Fliessens etwa 100 Kilogrm. Schwefelkies eingestreut; das Ergebniss war ursprünglich 2,65 Proc. P, 2,79 Proc. Mn, 0,141 Proc. S; nach der Behandlung 2,53 Proc. P, 1,77 Proc. Mn, 0,087 Proc. S. Die auf dem Eisen sich ansammelnde Mn S-haltige Schlacke entfernt man nach dem Erstarren. Ein Uebergang von Schwefel in das Eisen findet nur bei zu geringem Mangangehalt statt. Mit ebenso grossem Erfolge wird das Verfahren bei der Erzeugung sämmtlicher Stahlsorten, besonders bei Tiegel- und Martin-Stahl angewendet.

Entschweflung von Eisen und Stahl. E. H. Saniter[1]) machte im Iron and Steel Institute weitere Angaben über sein Verfahren der Entschweflung durch Zusatz von Kalk und Chlorkalium oder Flussspath. Dasselbe Verfahren besprechen J. E. Stead[2]) und Knörtzer[3]). — G. Hilgenstock[4]) widerlegt diese Ausführungen. Nach seiner Erfahrung ist beim Thomasiren der Austritt von Schwefel im ersten Theil des Blasens nur gering; die Fälle sind nicht selten, dass in dieser Periode gar kein Schwefel abgestossen wird, ja sogar aus dem stets schwefelhaltigen Kalk eine merkliche Zunahme eintritt, andererseits findet man auch, dass schon in diesem Theil des Blasens ein erheblicher Theil des Schwefels entfernt wird. Die Reaction zwischen CaO,FeS + C (des Eisens) kann nur von geringer Wirkung sein, weil in der oxydirenden Umgebung die Wirkung des Kohlenstoffes nicht aufkommt, gebildetes Schwefelcalcium oxydirt und durch das Eisenbad unter Rückbildung von Schwefeleisen zerlegt wird. Dieses Spiel hinüber und herüber dauert fort, solange noch Kohlenstoff in nennenswerther Menge vorhanden ist. Mit dem Fortschreiten der Entphosphorung wird der Gehalt an freiem Calciumoxyd geringer, der Gehalt an Eisenoxydul tritt vor, und es stellen sich mehr die Bedingungen ein, welche eine theilweise Oxydation des Schwefeleisens und Entfernung des Schwefels als Schwefligsäure zulassen. Geht das Eisen warm, so wird Mangan aus der Schlacke durch Phosphor zurückgeholt, welches in dieser Temperatur energisch Schwefel abscheidet. Wir können alsdann nach der Mitte, gegen Ende der Entphosphorung eine beträchtliche Schwefelabnahme nachweisen, die sich in anderen Fällen nicht so bemerkbar macht. Diese Abnahme des Schwefels am Ende des Blasens wird, wie bekannt, grösser durch Ueberblasen; aber ein sicheres Mittel zur Beherrschung

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 353.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 343; Stahl und Eisen 1893 S. 165.
3) Bullet. soc. chim. 9 S. 633.
4) Stahl und Eisen 1893 S. 49, 455 u. 828.

nennenswerther Schwefelmengen durch Oxydation haben wir im Ueberblasen nicht, weil Schwefeleisen neben Eisenoxyduloxyd beständig ist, und daher das Eisen längst, mit Eisenoxyd gesättigt, verbrannt sein würde, bevor noch alles Schwefeleisen oxydirt wäre. — Bei der Rückkohlung durch Manganeisen, erfolgt mit Sicherheit Schwefelabscheidung als Schwefelmangan; mit dieser Abscheidung kann man rechnen, sie kann unter Umständen die vorhergegangene Abscheidung übertreffen, da sie abhängig ist von der Menge des Mangans. Wenn wir dem Vorblasen $^1/_{12}$, dem Nachblasen $^4/_{12}$ und dem Manganzusatz $^2/_{12}$ des Schwefels zur Abscheidung zusprechen, also 58,3 oder rund 60 Proc. des Gesammtschwefels als im Mittel abzuscheiden hinstellen, so ergibt sich daraus, dass mit Sicherheit auf kaum 50 Proc. zu rechnen ist. Da aber der Schwefel im Flusseisen mit 0,07 Proc. sein Unwesen beginnt, so darf das Thomaseisen nicht erheblich über 0,1 Proc. mit in den Converter bringen. — Bewährt hat sich das Manganverfahren der Hörder Hütte (J. 1891. 187).

Zur Reinigung der Metalle von Schwefel, Phosphor und Arsen will N. Lébédeff (D. R. P. Nr. 68725) die geschmolzenen Metalle der Einwirkung von Flammengasen aussetzen, welche durch Scheidewände oder Behälter aus Graphit oder gegen Kohlenoxyd gleichwirkendem Material diffundirt sind [1]).

Einfluss der Elektricität auf die Kohlung des Eisens bei der Cementation. J. Garnier [2]) findet, dass gegen 1000° die Verstählung des Eisens sich unter dem Einflusse eines schwachen Stromes (50 Amp. und 2,5 V.) sehr schnell vollzieht.

Stahlhärten. Die Vorrichtung von G. F. Simonds (D. R. P. Nr. 66735) soll verhüten, dass das zu härtende Arbeitsstück der unmittelbaren Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Es ist hierzu ein Kasten durch eine Scheidewand, welche nicht ganz bis auf den Boden reicht, in zwei Kammern getheilt. Die eine dieser Kammern ist mit Salzsoole, die andere mit Oel gefüllt. Das zu härtende Arbeitsstück wird mittels eines Drahtkorbes in die mit Soole gefüllte Kammer eingebracht und darauf unter der Scheidewand hindurch in die andere, mit Oel gefüllte Kammer, sodass der unmittelbare Zutritt der Luft während der beiden Stadien des Abkühlungsprocesses vermieden wird.

Härteflüssigkeit für Stahl von E. Tweedy (D. R. P. Nr. 67564) besteht aus einem Gemisch eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Wasser oder Oel, mit einer Base, welche ein Oxyd oder Carbonat oder sowohl ein Oxyd als auch ein Carbonat des Eisens oder eines anderen Metalles der Eisengruppe und einen organischen Stoff, z. B. Glykose, enthält. Zum Härten einer Stahlsorte, welche 0,25 oder mehr Procent Kohlenstoff enthält, mischt man z. B. 28 Grm. Eisencarbonat und 56 Grm. Glykose in einem geheizten Gefäss sorgfältig durch einander

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *348.
2) Compt. rend. 116 S. 1449.

und setzt dieser Masse, während dieselbe noch heiss ist, 30 Tropfen Schwefelsäure zu. Die so gebildete Masse wird dann mit Wasser vermischt im Verhältniss von 28 Grm. Masse zu 56 Grm. Wasser und in diesem Bad wird der rothglühende Stahl abgelöscht. Der zu behandelnde Stahl wird gewöhnlich so lange erhitzt, bis er an einem mässig dunklen Ort ein mattrothes Aussehen aufweist; der Stahl wird dann auf einmal in das Härtebad eingetaucht.

Herstellung von eisernen, einseitig harten Panzerplatten durch Cementation von T. J. Tresidder (D. R. P. Nr. 71 980), ist dadurch gekennzeichnet, dass die Ränder der Platte nicht mit dem cementirenden, sondern mit einem indifferenten Mittel überdeckt werden, um beim Abschrecken der fertigen Platte eine grössere Härte der Ränder zu vermeiden.

Verfahren zum einseitigen Härten von Panzerplatten von L. Grambow (D. R. P. Nr. 70 500) besteht darin, dass die Platten zunächst in ihrer ganzen Masse durch Abschrecken gehärtet, darauf in ihrer ganzen Masse angelassen und schliesslich auf einer Seite durch Abschrecken nochmals gehärtet werden. — Einseitiges Härten von Panzerplatten geschieht nach Grambow (D.R.P.Nr. 71 992 und 71 993) dadurch, dass die Platten zunächst behufs Biegung in eine falsche Form nach Pat. 63 061 auf der dem Beschuss nicht ausgesetzten Seite durch Abschrecken gehärtet, darauf in ihrer ganzen Masse angelassen und schliesslich auf der Beschussseite durch Abschrecken nochmals gehärtet werden.

Elektrische Eisenbearbeitung. Delseit, Feith & Künne (D. R. P. Nr. 65 860 und 70 815) empfehlen die Reinigung des Walzdrahtes von Schlacken und Oxyden durch Erhitzen mittels elektrischen Stromes, — G. D. Burton (D.R.P. Nr. 65 848) eine Vorrichtung zum Bearbeiten von Metallstücken mittels Elektricität.

Schweissen mit Elektricität nach J. H. Bassler (D.R.P. Nr. 66 348) und H. Howard (D.R.P. Nr. 66 740). — Vorrichtung zum elektrischen Schweissen und Schmelzen von N. v. Benardos (D. R. P. Nr. 67 615).

Vorrichtung zum Erhitzen einer Eisenstange mit Elektricität von G. D. Burton und E. Angell (D. R. P. 69 726).

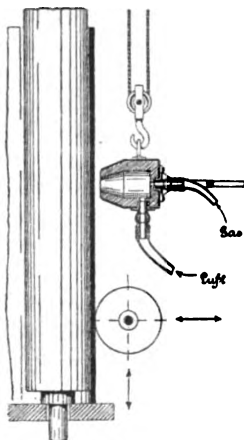
Die Krankheitserscheinungen beim elektrischen Schweissen werden nach Pufahl[1]) wahrscheinlich durch Ozon veranlasst.

Schweissarbeiten mit Wassergas in Nordamerika beschreibt E. F. Dürre[2]). Fig. 55 (S. 272) gibt ungefähr die Anordnung der Schweissapparate für weite Kesselrohre an. Das Material dazu, eine gebogene und in der Schweissfuge entsprechend vorgerichtete Blechplatte, steht lose auf einem drehbaren Tisch, der in Verbindung mit einer senk-

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 177.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 1416.

recht stehenden cylindrischen Walze den Halt und die Unterstützung des Arbeitstückes bildet, wenn die Schweissstelle durch Druck vereint und gedichtet werden soll. Nachdem mittels des Brenners das etwas von der Walze abgerückte Stück an der betreffenden Stelle (rund 10 Centim. lang) von dem Gasfeuer bestrichen und weissglühend geworden ist, rückt man eine sowohl wagerecht als senkrecht bewegliche Druckrolle an diese Stelle und lässt mit starkem (hydraulischem) Druck die Rollenfläche auf der Schweissstelle und daneben herauf- und herablaufen, bis die Fuge vollkommen geschlossen und geglättet ist, worauf nun mit dem Erhitzen in gleichem Umfang weiter fortgefahren wird.

Fig. 55.




**Manganstahl.** T. Mukai[1]) untersuchte u. A. den Einfluss der Abkühlung auf Manganstahl. Darnach ist das specifische Gewicht von Manganstahl im plötzlich abgeschreckten Zustande scheinbar grösser als jenes des langsam abgekühlten Stahles, während das Gegentheil bei den meisten anderen Stahlsorten der Fall ist. Die Dichte des 12proc. Manganstahles war durch die plötzliche Abkühlung nicht merklich beeinflusst. Das specifische Gewicht des 10,6proc. Manganstahles stieg von 7,909 auf 7,971 durch Abschreckung. Die Dichte dieser letzteren Probe ist wohl etwas grösser als gewöhnlich bei Kohlenstoffstahl. Die Härte des abgeschreckten Manganstahles ist grösser, als die bei langsamer Abkühlung erreichte, sowie gewöhnlich bei Stahl. Die Härte wird durch den Härtungskohlenstoff verliehen. Das will sagen, dass der abgeschreckte Stahl einen grösseren Procentsatz von Metall enthält, mit welchem der Härtungskohlenstoff legirt ist und durch welches hauptsächlichst die Härte des Eisens veranlasst wird. Abgeschreckter Manganstahl nimmt an Härtung unvergleichlich weniger zu, als gewöhnlicher Kohlenstoffstahl. Der Härtegrad kann durch die Analyse festgesetzt, das Verhältniss zwischen der harten Masse und der Muttermasse (mother mass) kann mikroskopisch beobachtet werden. Der Gehalt an Cementkohlenstoff ist im Manganstahl ziemlich gross. Es ist die Rolle des Mangans, welche immer in verschiedenen Fällen beobachtet wurde, die Menge des chemisch gebundenen Kohlenstoffes zu vermehren. Aber Mangan erhöht nicht allein den gebundenen Kohlenstoff, besonders vermag es den Kohlenstoff in seiner Form als Carbidkohlenstoff, als nicht härtenden Kohlenstoff zu überführen. Je mehr Carbidkohlenstoff im

1) T. Mukai: Studien über chemisch-analytische und mikroskopische Untersuchungen des Manganstahles (Freiberg, Craz & Gerlach).

Eisen, um so weisser ist dasselbe. Das charakteristische Aussehen des Manganstahles wird durch die parallelen dunklen Theile an seiner Oberfläche bewirkt, welche von der Muttermasse umgeben sind. Diese Erscheinung ist oft bei an Mangan reichen Erzen beobachtet worden. Es ist besonders zu bemerken, dass die parallelen Theilchen hervorragend an Mangan reiche Partien sind, die bei gewöhnlichem Stahle nicht beobachtet werden können. Das Korn differirt in einem Stücke, je nachdem der Stahl abgeschreckt oder langsam abgekühlt wurde. Die Körner im ersteren Falle sind grösser. Diese Beobachtung ist selten bei gewöhnlichem Stahle oder Eisen gemacht worden. Im Gegentheile, die Structur des abgeschreckten gewöhnlichen Stahles ist feiner, als jene des langsam gekühlten. Diese Eigenschaft muss als für Manganstahl charakteristisch angesehen werden. Die Zähigkeit und Geschmeidigkeit des abgeschreckten Manganstahles kann nicht dem Kohlenstoffe zugeschrieben werden, weil der Kohlenstoff in gewöhnlichen Stahlsorten die gleiche Wirkung haben könnte. So viel kann gesagt werden, dass, wenn rasch abgekühlt (abgeschreckt), das Verhältniss des Härtungskohlenstoffes zum Carbidkohlenstoffe grösser ist. Das macht den Stahl härter. Mangan hält den Kohlenstoff in der Form des nicht härtenden Elementes zurück. Die Zähigkeit muss auf die moleculare Gestaltung, welche durch Beobachtung des Gefüges geprüft wird, zurückgeführt werden. Es ist nicht bestimmt, ob dies dem Mangan zugeschrieben werden kann.

Manganstahl. W. Greene und W. Wahl[1]) haben schon vor einiger Zeit ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffarmem Ferromangan mit Hülfe von Aluminium veröffentlicht (vgl. S. 287). Da aber ein mehr ökonomisches Verfahren wünschenswerth erschien, so ist das Silicium als kräftiges Reductionsmittel in Anwendung gebracht worden, welches in Verbindung mit Eisen als Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt bis zu 30 Proc. darstellbar ist. In der Praxis werden die Silicide der verschiedenen Metalle vielfach benutzt, um die in den Metallen oder deren Legirungen vorhandenen lästigen Oxyde zu entfernen. Zur Herstellung von Ferromangan wird auf dem Ofenherd oder in dem Tiegel das geeignete Ferrosilicium oder Siliciumspiegel eingeschmolzen; der Ofen oder Tiegel ist mit basischem Material ausgefüttert. Zu dem geschmolzenen Metall wird Manganoxydul, mit einem Flussmittel gemischt, eingetragen; als Flussmittel finden Kalk, Magnesia oder auch Thonerde Verwendung. Die Reaction findet sofort statt, das Silicium oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Manganoxyduls und die entstandene Kieselsäure bildet mit dem Flussmittel eine mehr oder weniger leicht schmelzbare Schlacke, während das Mangan des Manganoxyduls mit dem Eisen des Ferrosiliciums sich zu Ferromangan verbindet. Wird z. B. ein Ferrosilicium von 88 Proc. Eisen, 10 Proc. Silicium und 1 Proc. Kohlenstoff gebraucht, so wurde bei Anwendung von 100 Kilogrm. Ferrosilicium, 70 Kilogrm. Manganoxydul und 50 Kilogrm. Kalk 128 Kilogrm. einer

1) Journ. Frankl. Inst. 1893 S. 453; Chemic. News 67 S. 163.

Metalllegirung von 70 Proc. Eisen, 29 Proc. Mangan, 0,7 Proc. Kohlenstoff und Spuren von Silicium erhalten. Bei Herstellung von etwa 20proc. Manganstahl unter Benutzung von entkohltem Eisen würde sich durch Anwendung obiger Manganlegirung ein Stahl von nur 0,5 Proc. Kohlenstoff ergeben. Die Anwendung von Ferromangan mit 8 Proc. Mangan und 5 Proc. Kohlenstoff würde dagegen den Kohlenstoffgehalt des Stahls auf 1,4 Proc. erheben. In vielen Fällen kann man ohne Weiteres den Manganstahl in einer Schmelze herstellen, indem die gegebene Menge Schrot mit dem Ferrosilicium eingeschmolzen und dann die nöthige Menge Manganoxyde zugefügt wird. Durch Ersetzen der Oxyde des Mangan durch die Oxyde des Nickel, Chrom oder Wolfram werden die entsprechenden Ferroverbindungen leicht erhalten; so ein Ferronickel mit 50 Proc. Nickel, ein Ferrochrom mit 20 Proc. Chrom und ein Ferrowolfram mit 50 Proc. Wolfram erhalten. Versuche mit Titan lieferten nur zweifelhafte Ergebnisse. Sämmtliche Legirungen waren, da kein Kohlenstoff ausser dem im Ferrosilicium vorhandenen zutrat, von sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt. Diese Art der Anwendung des Siliciums lässt sich auf vielfache Weise abändern, so dass für die Zukunft viele schätzenswerthe Metalllegirungen auf diesem Wege zu erhoffen sind.

Ferromangan. F. W. Hogg[1]) hat aus dem kohlenstoffhaltigen Rückstande, welcher bei der Zersetzung des Ferromangans mit Kupferchlorid oder verdünnter Salpetersäure bleibt, mikroskopische Kryställchen von Cyanstickstofftitan ausgewaschen.

Manganstahl. H. M. Howe[2]) bespricht die Versuche von Hadfield über die Festigkeit von Manganstahl: s. Tabelle S. 275.

A. Ledebur[3]) bemerkt dazu, die Verwendung von Manganstahl in Deutschland sei nur gering. Die Ursache dafür wird zum grossen Theil in der nicht unerheblichen Vertheuerung der Herstellung zu suchen sein, welche der Manganzusatz bedingt. Setzt man einem entkohlten Martinmetalle 15 Proc. seines Eigengewichts Eisenmangan mit 80 Proc. Mangan zu, so steigern sich die Selbstkosten des flüssigen Eisens dadurch um mindestens 25 Mark für die Tonne; da aber von dem flüssigen Metalle nur ein Theil in das Fertigerzeugniss, ein anderer Theil in die entstehenden Abfälle und Ausschusswaaren übergeht, und der Mangangehalt dieser Nebenerzeugnisse beim Wiedereinschmelzen verloren ist, stellt sich die Vertheuerung der Fertigerzeugnisse noch weit höher. Erwägt man nun, dass es schwer oder unmöglich sein wird, die chemische Zusammensetzung des Manganstahls, insbesondere die Höhe seines Kohlenstoffgehalts, so genau zu regeln als die Zusammensetzung des gewöhnlichen Martinmetalls, so müssen Zweifel entstehen, ob bei Herstellung von Gusswaaren, wo das Verhältniss der entstehenden Abfälle und Aus-

1) Chemic. News 68 S. 163.
2) Journ. Frankl. Inst. 135 S. 114.
3) Stahl und Eisen 1893 S. 507.

| Behandlung der Versuchsstäbe | Zusammensetzung | | | Bruchbelastung auf 1 qmm | Längenausdehnung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kohlenstoff | Silicium | Mangan | Kilogrm. | Proc. |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 0,52 | 0,37 | 6,95 | 39,9 | 1,5 |
| Auf Weissglut erhitzt, an d. Luft abgekühlt | | | | 33,1 | 2,3 |
| „ „ „ in Oel abgelöscht . | | | | 29,4 | 1,5 |
| „ „ „ „ Wasser „ . | | | | 36,5 | 1,5 |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 0,61 | 0,30 | 9,37 | 51,2 | 5,4 |
| Auf Weissglut erhitzt, an d. Luft abgekühlt | | | | 59,2 | 15,6 |
| „ „ „ in Oel abgelöscht . | | | | 59,9 | 14,8 |
| „ „ „ „ Wasser „ . | | | | 61,0 | 14,8 |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 0,85 | 0,37 | 12,29 | 61,7 | 3,5 |
| Stark erhitzt, in Wasser abgekühlt . . | | | | 95,2 | 39,9 |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 1,10 | 0,16 | 12,60 | 61,6 | 2,3 |
| Stark erhitzt, an der Luft abgekühlt . . | | | | 58,2 | 10,9 |
| „ „ in Oel abgelöscht . . . | | | | 78,9 | 28,1 |
| „ „ „ Wasser abgelöscht . . | | | | 84,6 | 27,3 |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 0,85 | 0,28 | 14,01 | 57,2 | 1,5 |
| Auf Weissglut erhitzt, an d. Luft abgekühlt | | | | 72,5 | 14.0 |
| „ „ „ in Oel abgelöscht . | | | | 86,5 | 26,5 |
| „ „ „ „ Wasser „ . | | | | 102,7 | 44,4 |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 1,54 | 0,16 | 18,4 | 80,4 | 0,8 |
| Geglüht, an der Luft abgekühlt . . . | | | | 50,9 | 0,8 |
| „ in Wasser abgelöscht . . . . | | | | 83,5 | 10,1 |
| Geschmiedet, wie gewöhnlich abgekühlt . | 2,10 | 0,46 | 21,7 | 56,4 | 8,6 |
| Geglüht, an der Luft abgekühlt . . . | | | | 52,8 | 11,7 |
| „ in Oel abgelöscht . . . . . | | | | 52,2 | 10,9 |

schussstücke zur Fertigwaare noch ungünstiger als bei Herstellung von geschmiedetem oder gewalztem Stahl aus Blöcken zu sein pflegt, jene Vertheuerung wohl im Einklange mit dem erreichbaren Nutzen steht. Bei Verwendung des Stahls, sowohl des gegossenen als des geschmiedeten oder gewalzten, zu Gegenständen, welche einer Bearbeitung durch Drehen, Hobeln, Bohren bedürfen, tritt aber eine fernere Vertheuerung ein, da der Manganstahl jener Bearbeitung einen grösseren Widerstand als gewöhnlicher Stahl entgegensetzt. Mitunter, z. B. bei der erwähnten Benutzung zu Bolzen von Baggermaschinen, kann freilich diese Vertheuerung reichlich durch die längere Haltbarkeit des fertigen Gegenstandes gedeckt werden; aber solche Fälle sind nicht sehr häufig. Die starke Schwindung, welche der flüssige Manganstahl beim Erstarren erleidet, lässt vermuthen, dass auch der erfolgende Ausschuss bei seiner Darstellung und Verarbeitung reichlicher sei als bei gewöhnlichem Stahl.

**Sonstiges.** Zerreissversuche mit gelochten Probestäben aus Fluss- und Schweisseisen nach Mertens[1]).

1) Stahl und Eisen 1893 S. 275, 581 u. 805.

Festigkeit amerikanischer Eisenproben bestimmte Cunningham[1]); J. W. Langley bespricht im Anschluss daran folgende Stahlsorten:

| Chemische Bestandtheile | Handelsstahl | | Stahllegirungen | |
|---|---|---|---|---|
| | Obere Grenze Proc. | Untere Grenze Proc. | Obere Grenze Proc. | Untere Grenze Proc. |
| Kohlenstoff | 1,50 | 0,30 | 2,25 | 1,25 |
| Silicium | 0,30 | 0,02 | 1,50 | 0,50 |
| Schwefel | 0,10 | 0,005 | 0,10 | 0,005 |
| Phosphor | 0,10 | 0,01 | 0,30 | 0,01 |
| Mangan | 1,00 | 0,08 | 15,00 | 5,00 |
| Wolfram | — | — | 7,00 | 0,50 |
| Chrom | — | — | 2,00 | 0,25 |
| Sauerstoff | 0,20? | Spuren | 2,00 | 0,25 |

Thomaseisen als Nietmaterial nach L. Tetmajer[2]).

Gute amerikanische Bessemerstahl-Schienen haben nach der Roadmasters Association of America[3]) folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Eisen | 97,00 bis 98,00 |
| Kohlenstoff | 0,25 „ 0,60 |
| Mangan | 0,60 „ 1,60 |
| Silicium | 0,03 „ 0,30 |
| Phosphor | 0,04 „ 0,15 |
| Schwefel | 0,04 „ 0,12 |
| Kupfer | 0,10 „ 0,70 |

Zur Prüfung von Constructionsstahlsorten will A. E. Hunt[4]) die zum Abscheeren der Probestücke erforderliche Arbeitsleistung zu Grunde legen.

Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischem Charakter des Stahles. H. D. Hibbard[5]) betont die Bedeutung des Sauerstoffes im weichen Stahl.

Sauerstoffgehalt des Schmiedeisens. Nach F. Gladky[6]) wurden im Nižne Tagilsker Eisenwerke folgende Eisensorten analysirt:

1) Frischeisen-millbars für Kesselbleche nach dem Schmieden, 2) ebenso, 3) Kesselblech, 4) ebenso. Diese Sorten gaben Ausschusswaare, da sie bei dem Schmieden und Walzen Risse erhielten. Die Sauerstoff-Bestimmung geschah

1) Transact. of the Amer. Soc. Civ. Eng. 1893 S. 351.
2) Stahl und Eisen 1893 S. 626.
3) Americ. Manufact. 51 S. 1025.
4) Iron and Coal Trade Rev. 1893 S. 263; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 576.
5) Transact. Amer. Inst. Min. Engin. 1893; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 577.
6) Russ. Berg-Journ. 1892 S. 72; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 34.

mittels Eisenfeilspänen. 5) Kesselblechplatine nach viermaligem Brechen und Schweissen, ohne Risse; 6) Kesselblechplatine ohne Risse; 7) ebenso, jedoch als Ausschuss. In den Nr. 5, 6, 7 geschah die Sauerstoff-Bestimmung mittels Drehspänen.

| | C | Si | Mn | S | Cu | P | O | FeO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 0,16 | 0,079 | 0,05 | Spur | 0,22 | 0,01 | 0,14 | 0,63 |
| 2) | 0,06 | — | — | 0 | 0,20 | — | 0,167 | 0,75 |
| 3) | 0,06 | 0,28 | — | Spur | 0,22 | 0,057 | 0,179 | 0,805 |
| 4) | 0,09 | — | 0,03 | 0 | 0,18 | — | 0,33 | 1,51 |
| 5) | 0,10 | Spur | 0,02 | 0,007 | 0,18 | 0,4 | 0,07 | 0,31 |
| 6) | 0,20 | 0,028 | 0,10 | — | — | — | 0,027 | 0,121 |
| 7) | 0,06 | — | — | 0,18 | — | — | 0,298 | 1,34 |

Ein gutes Puddeleisen von 0,2 bis 0,25 Proc. Kohlenstoff enthält nur wenig Sauerstoff, dessen Menge jedoch zunimmt, wenn der Kohlenstoffgehalt fällt:

Nr. 1 Puddeleisenpacket des Verch-Saldinsky'schen Hüttenwerkes; Nr. 2 Blechplatine des Laysker Hüttenwerkes; Nr. 3 dreimal geschweisstes Quadrateisen der Verch-Saldinsker Hütte.

| | C | Si | Mn | S | Cu | P | O | FeO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 0,25 | 0,084 | 0,14 | 0,004 | 0,15 | 0,012 | 0,066 | 0,29 |
| 2) | 0,23 | — | — | — | — | — | 0,52 | 0,23 |
| 3) | Spur | 0,09 | 0,07 | 0 | 0,16 | 0,039 | 0,101 | 0,45 |

Nr. 1, 2 sind brauchbar, Nr. 3 von besonderer Qualität. Das Eisen Nr. 3 ist sehnig und besonders gut; der schädliche Einfluss des Sauerstoffes in demselben wird durch die wiederholte Schweissung und Auswalzung ausgeglichen, obwohl es bei weiteren Glühoperationen vor Rothbruch nicht geschützt ist. — Die Qualitätsverschlechterung des Schweisseisens durch dessen Sauerstoffgehalt verdient um so mehr Beachtung, weil sie sich zuweilen auch dann zeigt, wenn man mit reinen Materialien arbeitete und alle Sorgfalt der Bearbeitung zuwendete. Die Hauptursache der ungenügenden Qualität liegt hier in dem übergrossen Gewichte des zu verfrischenden und zu schweissenden Eisens. Dieselbe Erscheinung der Qualitätsverschlechterung des Eisens, jedoch in noch auffälligerer Weise, zeigte sich bei den Versuchen des Jahres 1885 in dem Laysker Hüttenwerke, Eisen mittels Steinkohlen zu puddeln, wobei man rothbrüchiges Eisen erhielt, dessen Analyse folgende war:

| | C | Si | Mn | S | Cu | P |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | Spur | 0,12 | Spur | 0,03 | 0,15 | 0,02 |
| 2) | Spur | 0,05 | — | 0,008 | 0,15 | — |
| 3) | Spur | 0,02 | — | 0,01 | 0,17 | — |

Die Sorten 1), 2), 3) gaben Ausschuss infolge von Rissen und Fetzenbildung bei dem Walzen. Dem Kupfer oder Schwefel kann der Rothbruch nicht zugeschrieben werden, da deren Mengen unbedeutend sind; wohl aber zeigt der geringe Kohlenstoffgehalt, dass die Ursache der Qualitätsniedrigkeit in dem verbrannten Eisen liegt, obwohl der Beweis durch die eben angeführte Analyse nicht erbracht ist. Allein später konnte eine, von diesen Versuchen mit Steinkohlenfeuerung abstammende Kesselblechplatine untersucht werden, welcher folgende Analyse entstammt:

| | C | Si | Mn | S | Cu | P | O | FeO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 0,09 | — | — | — | — | — | 0,294 | 1,32 |
| 2) | Spur | 0,06 | Spur | 0,017 | 0,18 | 0,013 | 0,448<br>0,423 | 2,01 |

Die analysirten Proben stellen ein sehr ungleichartiges Metall vor, mit einer Menge von Rissen und Sprüngen. Die grössere Zahl für Sauerstoff in der zweiten Probe entspricht einer gefeilten Probe, die kleinere Zahl wurde aus Spänen bestimmt. Wiewohl der Bruch des Metalles ein sehniger war, so zeigten sich doch in demselben dunkle Pünktchen, welche von $Fe_3O_4$ herrühren dürften. Die geringen Mengen von 0,06 Silicium entstammen wahrscheinlich aus nicht völlig entfernter Schlacke, was um so mehr noch die Menge der ungewöhnlichen Bestandtheile des Eisens vermehrt. — Auf diese Art erkennt man, dass die nicht entsprechenden Eigenschaften desselben in diesem Falle von dem für Steinkohlenfeuerung nicht angepassten Processe, also von den nicht entsprechenden Dimensionen der Oefen, des ungehörig regulirten Luftzuges, der nicht hinreichenden Schlackenmenge im Ofen herrühren. — Früher wurde darauf hingewiesen, dass das Flussmetall auch bei geringerem Kohlenstoffgehalte freier an Sauerstoff zu erzeugen ist, was in der Beweglichkeit der Theilchen in der flüssigen Masse seinen Grund hat. Dabei können Silicium und Mangan haltige Beigaben thatsächlich Oxyde reduciren. Hier sind einige Analysen von Flussmetall angeführt, wobei aber bei geringen Sauerstoffgehalten die Fehler der analytischen Bestimmung sich mehr fühlbar machen, was durch die Art nämlich beeinträchtigt werden kann, ob Feilspäne (f) oder Drehspäne (d) zur Untersuchung verwendet wurden (vgl. S. 218).

| | C | Si | Mn | S | Cu | P | Cr | O | FeO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 0,14 | 0,016 | 0,07 | 0,004 | 0,12 | 0,058 | — | 0,053 f<br>0,021 d | 0,23 |
| 2) | 0,06 | Spur | 0,21 | — | — | — | — | 0,045 f | 0,20 |
| 3) | 0,14 | 0,02 | 0,04 | 0,008 | 0,14 | 0,08 | 0,30 | 0,064 f<br>0,044 d | 0,28 |
| 4) | 0,20 | 0,01 | 0,23 | 0,004 | 0,15 | 0,06 | 0,33 | 0,045 d | 0.20 |
| 5) | 0,24 | 0,046 | 0,32 | Spur | 0,10 | 0,068 | — | 0,074 f<br>0,040 d<br>0,056 d | 0,33 |
| 6) | 0,39 | 0,046 | 0,20 | Spur | 0,14 | 0,088 | — | 0,037 d<br>0,032 d | 0,16 |
| 7) | 0,14 | 0,028 | 0,18 | 0,003 | 0,10 | 0,06 | — | 0,03 d | 0,133 |

1), 2) Martinmetall auf saurem Herde, 3), 4) dasselbe auf chromatischem Herde, 5) Bessemer-Ingot, 6) Bessemerrails, 7) Bessemerpacket.

Da nun die Wirkung des Sauerstoffes im Eisen ähnlich ist wie diejenige des Schwefels in demselben, und da sich FeS auch bei hoher Temperatur in Gegenwart von Oxyden nach Wedding nicht verändert, so können beide Elemente zugleich im Metall vorkommen, und ihre Einflüsse auf die Eigenschaften des Eisens können sich summiren. Deshalb wäre es ungerechtfertigt beim Vorhandensein eines schwefelhaltigen

Roheisens den Raffinirungsprocess derartig zu führen, dass nur ganz weiches Metall mit minimalen Kohlenstoffmengen zum Vorschein käme. Deshalb, wie dies auch längst schon empirisch gefunden wurde, können im wenig kohlenstoffhaltigen Metalle ganz kleine Mengen von Schwefel wirksamer in ihren Wirkungen auftreten, als im harten Stahle oder Gusseisen. Eben aus diesen Thatsachen entstehen die Schwierigkeiten und die widersprechenden Angaben bei der Beantwortung der Frage, bei welchen Mengen von Schwefel oder Sauerstoff im Eisen eigentlich deren übler Einfluss auf die Eigenschaften des Metalles sich fühlbar macht. Bei der Beurtheilung der Eigenschaften des weichen Schweissmetalles auf Grund von ausgeführten Analysen muss man die Summe des im Metall vorhandenen Schwefels und Sauerstoffs in Erwägung ziehen. — Die Bestimmung des Sauerstoffes in Eisensorten auf analytischem directen Wege ist nicht frei von möglichen Fehlern. Die Methode der directen Sauerstoffbestimmung im Eisen besteht darin, dass man über glühende Eisenpfeilspäne oder Drehspäne trocknen Wasserstoff leitet, welcher mit dem Sauerstoff der Eisenprobe Wasser bildet, das aufgefangen und gewogen wird. Abgesehen davon, dass als Fehlerquelle allenfalls die in den Wasserstoff-Trockenapparaten und die zwischen den Eisenfeilspänen noch zurückgebliebene Luft angesehen werden könnte, wenn die Austreibung derselben durch den Wasserstoffstrom nicht völlig gelänge, bleibt eine nicht zu übersehende Fehlerquelle in der Art der Herstellung der analytischen Probe des zu untersuchenden Eisens, also die Form der Eisenprobe selbst. Der durch die Gestalt der Eisenprobe bedingte Fehler lässt sich, da er ganz unbestimmt erscheint, durch keine constanten Correctionscoëfficienten ausgleichen, da er, je nachdem das Metall in Pulver oder Spanform genommen, je nachdem diese Proben durch schnelles oder langsames Bearbeiten des mehr oder weniger weichen oder harten Eisens erhalten worden sind, ein verschiedenes ist:

1) Platine des Saldinsker Eisenwerkes bei Steinkohlenfeuerung, Probe in Drehspänen;
2), 3) Martinmetall in Feilspänen.

| | C | Si | Mn | S | P | Cr | Cu | O | FeO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 0,65 | 0,17 | 0,18 | 0,01 | 0,058 | — | 0,13 | 0,082 | 0,37 |
| 2) | 0,75 | 0,39 | 0,28 | — | — | 0,18 | — | 0,041 | 0,18 |
| 3) | 0,72 | — | — | — | — | — | — | 0,062 | 0,28 |

Bei dem bedeutenden Kohlenstoffgehalte dieser Eisensorten und bei dem Umstande, dass die Platine keine Schlackentheile enthielt, welche den Sauerstoff hätten abgeben können, ist es mehr als unwahrscheinlich, dass die Eisensorten hätten diejenigen Sauerstoffmengen enthalten können, welche die Analyse angab; derselbe ist vielmehr in das Eisen durch die Feilung desselben, wobei eine Oxydation stattfand, gelangt. Um diese Sauerstoffaufnahme der analytischen Proben aus der Luft bei deren mechanischer Abtrennung von dem zu analysirenden Eisen zu vermeiden, wurde es versucht, Bohrspäne unter Quecksilberbedeckung zu erzeugen. Allein, es gelang dies theilweise nicht wegen der Eigenschaft des Queck-

silbers, das Eisenprobestück, von dem Bohrspäne abgetrennt werden sollten, zu benetzen, theils auch deswegen nicht, weil ja auch das Quecksilber Luft eingeschlossen enthält. — Ein anderweiter Fehler in der Sauerstoffbestimmung kann darin bestehen, dass der Wasserstoff auch einen Theil des FeO, welches in dem nur mechanisch beigemengten Schlackensilicat des Eisens enthalten ist, reduciren kann. Es können demnach im Frischeisen Sauerstoffmengen auf analytischem Wege zum Vorschein kommen, gerade so, als ob das Eisen thatsächlich verbrannt wäre, während es nur Schlacke eingeschlossen enthält. Es ist wohl die Sauerstoffbestimmung in diesem Falle, wenn auch unrichtig, doch nicht ganz maassgebend, da sowohl ein schlackenhaltiges als auch sauerstoffhaltiges (verbranntes) Eisen gleich qualitätslos sind. In letzterem Falle entscheidet ja darüber der gefundene Kohlenstoffgehalt, welchem nach man eben beurtheilen kann, ob die Qualitätsniedrigkeit des Eisens den Schlacken oder dem Sauerstoff zukomme. Ebenso gibt die Analyse auf Sauerstoff keinen Beweis dafür, ob man es mit Sauerstoff zu thun hat, der im Eisen als Gase (Luft) eingeschlossen ist, oder der demselben als Sauerstoffverbindung ($Fe_3O_4$) beigemengt sein kann. Diese Art der Beurtheilung könnte allenfalls auf mikroskopischem Wege, durch Beobachtung der angeschliffenen und geätzten Eisenoberfläche geführt werden, indem man dabei in Betracht zieht, welchen Ursprunges das Eisen ist, ob es ein Guss- oder Frischeisen ist. Ueberhaupt ist in ersteren Eisensorten der Sauerstoff weniger schädlich als bei letzteren. — Weiter scheint es begründet zu sein, da das Eisen nach dem Glühen mit Wasserstoff den Sauerstoff abgab, die Apparate, welche das gebildete $H_2O$ aufgefangen haben, um $^8/_9$ schwerer sein müssten, als das geglühte Eisen, das um $^1/_9$ leichter erscheinen müsste. Allein die Erfahrung zeigt, dass das Gewicht des geglühten, von Sauerstoff befreiten Metalles um einige Hundertstel Procent grösser ist, als der Berechnung nach dem aufgefangenen $H_2O$-Gewichte entsprechen sollte. Das dürfte davon herrühren, dass das sich aus dem Sauerstoff des Eisens bildende $H_2O$ in Dampfform auch FeS, $Fe_4C$ und die Kohlenwasserstoffe angreift und abermals FeO bildet, welches nun nochmals einer Reduction durch Wasserstoff unterworfen wird. Directe Untersuchungen beweisen es, dass das im Wasserstoffstrome geglühte Metall auch einen Theil seines Schwefels und Kohlenstoffs verliert.

Stahl- und Eisenindustrie in den südlichen Staaten von Nordamerika bespricht R. Volkmann wesentlich statistisch[1]).

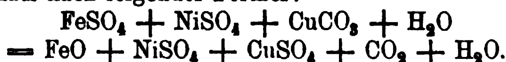
## Nickel und Kobalt.

Nickelvorkommen bespricht J. H. L. Vogt[2]). — Platinführendes Nickelerz aus Canada untersuchte F. W. Clarke und Ch. Catlett[3]).

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 551 u. 559.
2) Nickelforkomster og nickelproduktion, Kristiania 1892.
3) Chemic. News 67 S. 53.

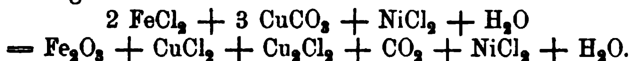
Nickelschmelzen. Nach H. Wedding[1]) konnte Würfelnickel im Graphittiegel durch kräftiges Koksfeuer gut geschmolzen werden; die Versuche werden fortgesetzt.

Nickelgewinnung. Nach H. L. Herrenschmidt (D. R.P. Nr. 68 559) werden die gerösteten Erze nach bekannten Methoden einem regelrechten Auslaugen unterworfen, so dass man Sulfatflüssigkeit erhält, welche eine Dichtigkeit von ungefähr 12° B. besitzt. Diese Flüssigkeit enthält dann Nickel, Kupfer und Eisen als Sulfate. Die Sulfate der Flüssigkeit können durch Zusatz einer Chlorverbindung in Chloride umgewandelt werden. Am besten eignet sich hierzu das Calciumchlorid, welches behufs Wiederverwendung wiedergewonnen werden kann. Dasselbe wird als Kalksulfat gefällt. Hat man nur eine Sulfatflüssigkeit, so geschieht die Fällung des in der Lösung enthaltenen Eisens mittels Kupfercarbonats nach folgender Formel:



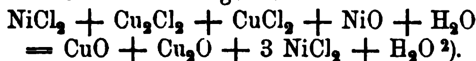
$$FeSO_4 + NiSO_4 + CuCO_3 + H_2O$$
$$= FeO + NiSO_4 + CuSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Es verbleibt eine reine Nickel- und Kupferflüssigkeit, welche man von dem das Kalksulfat und Eisen enthaltenen Niederschlag durch Abgiessen und Auswaschen oder durch Filtriren und Auswaschen trennt. Hat man eine Chloridflüssigkeit, so setzt man Kupfercarbonat zu. Man bringt alsdann die Flüssigkeit zum Sieden, worauf alles im Zustande von Chlorür noch gelöste Eisen sich niederschlägt, während eine gleich grosse Menge des gefällten Kupfers sich wieder auflöst. Die Reaction ist hierbei folgende:



$$2\ FeCl_2 + 3\ CuCO_3 + NiCl_2 + H_2O$$
$$= Fe_2O_3 + CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + CO_2 + NiCl_2 + H_2O.$$

Um in der von Eisen befreiten chlorirten Nickel- und Kupferflüssigkeit das Nickel von dem Kupfer zu trennen, wendet man Nickeloxydul oder Nickelcarbonat an, welches man durch Fällen von Nickel im Zustande von Oxyd oder Carbonat aus irgend einer nickelhaltigen Flüssigkeit erhält. Die Reaktion ist dann folgende:



$$NiCl_2 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + NiO + H_2O$$
$$= CuO + Cu_2O + 3\ NiCl_2 + H_2O$$ [2]).

Nickelgewinnung. Björkkman[3]) versuchte ein Nickelerz mit verhältnissmässig niedrigem Kupfergehalte, dessen Röstung eine so lange war, dass nur kleinere Eisensalzmengen unzerlegt vorhanden sind. Bei der Auslaugung mit warmem Wasser und Schwefelsäure erhält man Nickel, Kupfer und Eisen, letzteres als Oxydsalz, in Lösung. Erst neutralisirt man die meiste Säure mit Kalkmilch und fällt dann das Eisen bei guter Wärme unter Umrühren mit geschlämmter Kreide. Aus der fast neutralen Lösung fällt man das Kupfer vollständig mit Schwefelnatrium, welches man aus Glaubersalz gewinnt. Am Ende dieses

1) Verhandl. d. Vereins zur Beförder. d. Gewerbfl. 1893 S. 65.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 294.
3) Teknisk Tidskr. 1892 S. 75; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 117.

Fällungsprocesses fällt ein Theil Nickel mit dem Kupfer; um Nickelverlust zu vermeiden, muss man deshalb den erhaltenen Kupferniederschlag mit kupferhaltiger Extractionslauge behandeln. In der Wärme und mit Hülfe von wenig Schwefelsäure erfolgt die Umsetzung von $NiS + CuCl_2 = CuS + NiCl_2$ vollständig. Aus dieser neutralen kupferfreien Lösung fällt man Nickel mit Soda; die Nickelcarbonatfällung presst und wäscht man in der Filterpresse, trocknet und glüht sie dann. Das erhaltene graugrüne Nickeloxydul wäscht man, trocknet und mengt es mit Holzkohlenstübbe. Die Reduction des NiO erfolgt in Tiegeln bei heller Rothglut, welche, auf Weissglut gesteigert, bei 1800° das Metall leichtflüssig macht. — Enthält die Extractionslauge zu viel Mangan, so kann man dieses nach dem Ausfällen des Kupfers mit Chlorkalk niederschlagen.

Fortschritte in der Nickelgewinnung. Nach D. Leval[1]) wird der meiste Garnierit aus Neucaledonien in England in kleinen Kupolöfen verschmolzen, welche täglich 25 bis 30 Tonnen Erz mit etwa 20 Proc. Koks von der Beschickung verarbeiten. Das Ofenprodukt enthält 50 bis 55 Proc. Nickel, 25 bis 30 Proc. Eisen und 16 bis 18 Proc. Schwefel. Zur Concentration werden die gepulverten und zweimal gerösteten Schwefelmetalle mit Quarzsand wieder geschmolzen, um das Eisen zu entfernen. So concentrirt man täglich 2000 Kilogrm. Schwefelmetall auf sogenannten Concentrationsstein und verbraucht die gleiche Menge Kohlen. Der Process beansprucht 8 Stunden. Die Schlacke enthält noch ungefähr 2,2 Proc. Nickel und gelangt zum Reductionsofen als gutes Flussmittel. Durch die erste Concentration sinkt der Eisengehalt auf 2,5 bis 3,0 Proc. und durch die zweite auf 0,5 bis 0,75 Proc., während die Schwefelmenge von mindestens 16 Proc. sich gleich bleibt. Im Bessemerconverter erfolgt die Operation rascher; 1000 Kilogrm. Schwefelmetall vom Kupolofen bearbeitet man mit Wind von etwa 40 Centim. Quecksilberdruck; die Temperatur steigt durch die Schwefelverbrennung, und zum Eisenverschlacken setzt man Sand hinzu, was in $1^1/_2$ Stunden vollständig erfolgt, wenn der Eisengehalt nicht 36 Proc. übersteigt. Bei mehr Eisen ist das Bad abzuschäumen und nach 25 Min. Blasen neues Flussmittel einzubringen, weil die Reinigung unvollkommen wird, wenn viel Schlacke im Converter bleibt. Deutet diese auf Nickeloxydaufnahme, so sticht man in Coquillen ab und der Eisengehalt ist unter 0,5 Proc. Nur Kobalt bleibt im Produkt zurück. Die Schlacke enthält 14 bis 15 Proc. Nickel, also viel mehr wie die Flammenofenschlacke, und zwar als mechanisch eingemengte Stückchen. Diese kann man theilweise gewinnen, wenn man die Schlacke in conische Gefässe absticht, auf deren Boden sie sich ansammeln. Aber man bringt Alles in den Reductionsofen zurück. Ein Versuch, durch fortgesetztes Blasen allen Schwefel vom Metalle abzuscheiden und ein Produkt zu gewinnen, das nur noch einen Reductionsprocess braucht, scheiterte an

1) Teknisk Tidskr. 1893 S. 39; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 412.

der grossen Nickelverwandtschaft zum Schwefel, auch kann die dadurch entwickelte Wärme den Verlust derselben durch das kalte Gebläse nicht ersetzen, das kupferfreie Nickel hat fast denselben Schmelzpunkt wie Eisen, erstarrt dabei schnell und versetzt die Formen. Der auf diese oder jene Weise erhaltene Concentrationsstein besteht hauptsächlich aus Schwefelnickel oder einem Gemisch von Schwefelnickel und Schwefelkupfer, wenn er von Haus aus aus kieselhaltigem Erz gewonnen war, mit nicht über 0,5 Proc. Eisen und ebensoviel anderen Fremdstoffen. Der Stein wird fein zerkleinert, gesiebt und im Flammenofen geröstet, der 10 Meter lang und 2,5 Meter breit ist, 4 Arbeitsthüren an einer Längsseite hat und 600 Kilogrm. Stein in einer etwa 5 Centim. dicken Schicht aufnimmt. Reines Schwefelnickel röstet 8 Stunden lang, mit Schwefelkupfer gemengt aber nur 6 Stunden. 2400 Kilogrm. geröstetes Metall braucht dabei 2000 Kilogrm. Kohlen; die Ofentemperatur ist dunkelroth, aber gegen Operationsschluss hellroth. Das Produkt darf höchstens 1 Proc. Schwefel enthalten; es wird fein gemahlen, gesiebt und in einem kürzeren Ofen bei Hellrothglut in Posten von 500 Kilogrm. in 6 Stunden geröstet. Hierbei braucht man täglich 3 Tonnen Kohlen. Dies Produkt besteht aus Nickeloxyd, oder Oxyden des Nickel und Kupfer und muss höchstens 0,4 Proc. Schwefel enthalten. — Für die Reduction mengt man das Oxyd erst mit Mehl oder anderen organischen Stoffen, um eine formbare Masse zu erhalten, die beim Trocknen leicht auseinanderspringt, und erhitzt das Ganze dann stark mit Holzkohlenpulver. Früher zerschnitt man den Teig in kleine Würfel mit 12 bis 15 Millim. Seitenlänge; aber jetzt zieht man in Frankreich runde, maschinell gepresste, 50 Millim. grosse und 15 Millim. dicke Scheiben vor. Vorher erfolgte die Oxydation im Tiegelofen und in 50 bis 60 Kilogrm. fassenden Tiegeln, der aber sehr viel Brennstoff und Tiegel brauchte, und man griff zu continuirlichen Oefen. Den ersten bildete eine 3,5 Meter lange und 1,8 Meter weite Muffel, welche die Flamme eines Gasofens mehrfach umzog, darin setzt man die Eisentiegel mit Oxyd und Holzkohle 24 Stunden lang einer allmählich steigenden Hitze aus, indem man sie am kälteren Muffelende einsetzt und nach und nach gegen die Wärmequellen vorschiebt. Enthalten die Tiegel ein Oxydgemenge, so erhält man direct eine zusammenhängende Metalllegirung; hat man aber nur Nickeloxyd, so ist der Process im direct wirkenden Tiegelofen zu beendigen, weil das in der Muffel erhaltene Nickelmetall, obgleich sich sein Oxyd mit Kohle leicht reduciren lässt, 4 Stunden lang eine Hitze von 1100 bis 1200° braucht, um homogen zu werden, und diese Hitze ist in der Muffel unerreichbar. Besser reducirt man im regenerativen Flammenofen, ähnlich dem belgischen Zinkofen, nur mit an beiden Enden offenen Retorten. Das Oxyd- und Holzkohlengemenge gibt man an einem Ende auf und zieht es nach beendeter Reduction am andern Ende in geschlossene Behälter aus, in denen es erkaltet. Ein solcher Ofen mit 22 Retorten kann täglich 1500 Kilogrm. Nickeloxyd oder 3000 Kilogrm. Nickelkupferoxyd mit etwa 2000 Kilogrm. Kohlen und 1 Arbeiter für

jede Schicht reduciren. Das ausreducirte Metall wird gesiebt, in schnell rotirenden Scheuertonnen polirt und in Kisten zu 100 Kilogrm. Gewicht verpackt. Die jährliche Nickelproduktion betrug 1878 ungefähr 400 Tonnen, stieg 1880 auf 1200 und 1884 auf 2000 Tonnen. Die Metallbenutzung zu Militärzwecken erhöhte 1886 die Nachfrage um 400 bis 500 Tonnen jährlich und 1887 betrug der Weltconsum ungefähr 3000 Tonnen, wovon auf Neucaledonien allein 2600 Tonnen entfielen. Seitdem sind die canadischen Sudburygruben bedeutend erweitert und produciren gegenwärtig in Kupfernickel 4500 bis 5000 Tonnen Reinnickel jährlich. Ausserdem ist man in Neucaledonien bestrebt, die Produktion ebenso hoch zu gestalten, so dass diese beiden Gebiete in nächster Zeit angeblich 9000 bis 10000 Tonnen Nickel liefern werden.

Zur Herstellung von Legirungen von Eisen und Nickel wird nach E. F. Wood[1]) Nickeloxyd oder nickeloxydhaltendes Nickelerz (letzteres ist wegen seiner leichteren Reducirbarkeit vorzuziehen) fein gepulvert und mit 3 Theilen Kohlenpulver gemischt. Die Masse wird unter Zusatz von einem Bindemittel, z. B. Theer oder Wasserglas, zu festen Ziegeln gepresst und getrocknet, bez. schwach geglüht. Von diesen Ziegeln werden die Zusätze gemacht je nach dem gewünschten Nickelgehalt des fertigen Produkts unter Zuzählung von etwa 10 Proc. für die Verschlackung. Sollen sie im Flammenofen Verwendung finden, so werden sie auf die Sohle des Ofens gebracht und das Roheisen auf dieselben gelegt. Im Uebrigen wird der Satz ganz wie gewöhnlich behandelt und zu Ende geführt. Das schmelzende Roheisen fliesst ab, kommt in Berührung mit den Nickelziegeln und bringt diese in die zur Reduction nöthige Temperatur. Das so entstandene Nickel wird in dem Eisen aufgelöst und es entsteht allmählich eine gleichmässige Mischung. Ist der Ofen basisch zugestellt, so werden zuerst die Ziegel, dann der Kalk und zuletzt das Eisen eingebracht. Bei der Birne werden die Ziegel einfach hineingeworfen, ehe das Roheisen eingelassen wird, und wie sonst geblasen. Auch können die Ziegel in die Giespfanne gelegt werden. Das fertig geblasene Flusseisen ist heiss genug, um eine vollständige Reduction herbeizuführen.

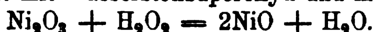
Zum Ablösen der Nickel- bez. Nickelkupferschicht von plattirten Blechen werden nach F. Heltmann (D. R. P. Nr. 67178) die Abfälle in einer Retorte bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt und sodann der zur Schweflung des Nickels bez. des Nickelkupfers nöthige Schwefel hinzugefügt. Die Retorte wird nun luftdicht verschlossen und die Bleche oder Abfälle durchglühen gelassen. Der Schwefel verbindet sich mit dem Metall und die aufgewalzte Nickel- bez. Nickelkupferschicht lässt sich nach dem Erkalten mittels Hämmern leicht entfernen.

---

1) Amer. Manufact. 1892 S. 233.

Zur Trennung von Nickel und Kobalt empfiehlt G. v. Knorre[1]) das Nitroso-$\beta$-naphtol.

Zur Nickelbestimmung führt Syssoyeff[2]) das Nickel in $Ni_2O_3$ über, zersetzt mit Wasserstoffsuperoxyd und misst den Sauerstoff:



$$Ni_2O_3 + H_2O_2 = 2NiO + H_2O.$$

Kobalt. E. Donath[3]) zeigt, dass die blaue „Kobaltsäurelösung" nichts anderes ist, als eine Lösung von Kobaltoxydul in sehr concentrirter Kalilauge, bez. Natronlauge, und dass wir vorderhand eine der Zusammensetzung $CoO_2$ entsprechende Oxydationsstufe des Kobalts nicht kennen.

Gewinnung von Kobalt. Röstet man nach W. Stahl (D. R. P. Nr. 66 265) Kobalterze mit etwa 0,8 bis 1,2 Proc. Kobalt, 4 bis 10 Proc. Eisen, 0,5 bis 2 Proc. Mangan und 0,5 Proc. Kupfer chlorirend und laugt das Röstgut mit schwach salzsaurem Wasser aus, so erhält man eine Lauge, welche fast alles Kobalt, einen grossen Theil des Mangans, die geringen Kupfermengen und Spuren von Eisen enthält. Durch Versetzung solcher, mittels Schwefelwasserstoffs vom Kupfer befreiter Laugen mit Alkali-, Erdalkali-, oder Ammoniumsulfid werden mit dem Schwefelkobalt Mangan und die geringen Eisenmengen als Sulfide mitgefällt. Durch ein Gemisch von Essigsäure und Schwefligsäure (2 Vol. einer wässerigen Lösung von Essigsäure und 1 Vol. einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure, beide Lösungen von gleichem specifischen Gewicht) ist die Trennung der Beimengungen vom Schwefelkobalt ohne Mitauflösung von Kobalt möglich. Der auftretende Schwefelwasserstoff wird durch die vorhandene Schwefligsäure im Sinne der Gleichung



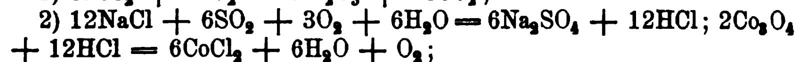
$$4H_2S + 2SO_2 = 4H_2O + 3S_2,$$

auch wohl unter Bildung von Polythionsäuren unschädlich gemacht.

Arme Kobalterze wurden nach W. Stahl[4]) in einem Fortschauflungsofen abwechselnd oxydirend und reducirend (nach Einmengung von Sägemehl) geröstet, bis das Arsen aus der als Speiskobalt vorhandenen Kobaltverbindung entfernt war. Man vermengte sodann das Röstgut mit 10 Proc. eines zink- und nickelfreien Eisenkieses und mit 15 Proc. Abfallsalz, welches 95 Proc. Chloralkali enthielt. Das Gemenge brachte man in einem Chlorirungsofen allmählich während 3 Stunden auf angehende Rothglut und rührte dasselbe so lange oft durch, bis die Reactionen



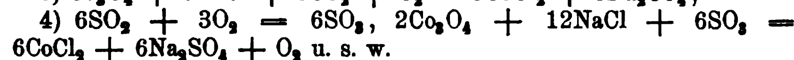
1) $8FeS_2 + 22O_2 = 4Fe_2O_3 + 16SO_2$;



2) $12NaCl + 6SO_2 + 3O_2 + 6H_2O = 6Na_2SO_4 + 12HCl$; $2Co_3O_4 + 12HCl = 6CoCl_2 + 6H_2O + O_2$;



3) $Co_3O_4 + 6NaCl + 3SO_2 + O_2 = 3CoCl_2 + 3Na_2SO_4$;



4) $6SO_2 + 3O_2 = 6SO_3$, $2Co_3O_4 + 12NaCl + 6SO_3 = 6CoCl_2 + 6Na_2SO_4 + O_2$ u. s. w.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 265.
2) Monit. scient. 6 S. 865.
3) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 93.
4) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 2.

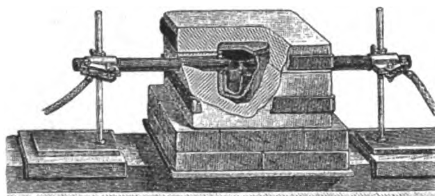
beendet waren und durch eine im Kleinen mit schwachsaurem Wasser ausgeführte Laugeprobe die Löslichkeit, d. i. die vollzogene Chlorirung des Kobalts, angezeigt war. Die gerösteten Erze wurden in Laugegefässen, welche man mit Strohfiltern versehen hatte, vier Mal mittels schwachsauren Wassers (welches gewonnen wurde, indem man die aus dem Chlorirungsofen entweichenden Säuren mittels Wassers in einem Condensationsthurme löste) ausgelaugt und dann so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis Kobalt in dem Filtrat nicht mehr nachzuweisen war. Aus der Lösung wurde das Kobalt gefällt.

Zur Herstellung von Kobalt und Nickel werden nach H. Moissan[1]) die betr. Oxyde mit Kohle gemischt im elektrischen Schmelzofen leicht reducirt. Mit überschüssiger Kohle erhaltenes Nickel enthielt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nickel . . . . . | 86,10 | 87,62 | 90,40 |
| Kohlenstoff . . . | 13,47 | 11,90 | 6,19 |

Der verwendete elektrische Schmelzofen von Moissan und J. Violle[2]) besteht aus einem Kohlencylinder (Fig. 56), in dessen Hohlraum der elektrische Lichtbogen zwischen zwei wagrechten Elektroden überspringt. Oben und unten ist der aus Retortengraphit und Theer gepresste Cylinder mit eben solchen Platten bedeckt. Umgeben ist der Cylinder von einem Kalksteinblock, welcher jedoch einen Luftraum von 5 Millim. lässt; zwischen Boden und Steinblock ist Magnesia gebracht (vgl. J. 1881. 126). Für Ströme von 300 bis 500 Amp. hat der Kohlencylinder 65 Millim. Durchmesser. Die 30 bis 35 Millim. dicken Kohlenelektroden sind verschiebbar und am äusseren Ende mit Kupfermuffen verbunden, zu denen die Leitungskabel führen. — Zur Herstellung von Kobalt, Mangan u. dgl., wird ein kleiner Tiegel mit dem Reductionsgemisch eingesetzt. Die erzielte Hitze wurde mittels Graphitstücken calorimetrisch zu 2000 bis 3000° bestimmt; die Temperatur des elektrischen Flammenbogens für die Verflüchtigung des Kohlenstoffes ist nach Violle 3500°. Bei 3000°, welche mit 450 Amp. und 70 V. erzielt werden, schmilzt der Kalk; bei 2500° krystallisirt Magnesia, Thonerde, mit etwas Chromoxyd gibt kleine Rubinkrystalle. Kieselsäure beginnt bei einem Strome von 350 Amp. und 70 V.

Fig. 56.



1) Compt. rend. 116 S. 349.
2) Compt. rend. 115 S. 1031, 1273; 116 S. 549, 1222 u. 1429; 117 S. 452.

schon nach 7 bis 8 Minuten zu sieden. Kieselsäure mit Kohle gemischt gibt Kohlenstoffsilicium CSi. Gold, Platin, Eisen und andere Metalle werden ebenfalls verdampft.

## Mangan, Wolfram, Chrom.

Zur Herstellung von Mangan und Manganlegirungen werden nach W. H. Greene und W. H. Wahl (D. R. P. Nr. 70773) eisenhaltige Manganerze durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure von Eisen befreit. Die reinen Manganerze werden nun in einem Drehofen bei Rothglut durch Wassergas zu MnO reducirt, und dieses dann durch Schmelzen mit Aluminium oder Magnesium zu Metall reducirt. Das so erhaltene Mangan soll an der Luft haltbar bleiben, während kohlenstoffhaltiges Mangan an der Luft zerfällt. (Vgl. S. 273.)

Mangan hat nach O. Prelinger[1]) ein spec. Gew. von 7,42. Mangan bildet Amalgam und ist im Stande, Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismuth, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Cadmium und Zink aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Flüchtigkeit des Mangans. Nach Versuchen von R. Lorenz und F. Heusler[2]) bildet Mangan mit Kohlenoxyd keine flüchtigen Verbindungen, wie Eisen und Nickel, es ist aber bei einer nur wenig über seinen Schmelzpunkt liegenden Temperatur als Metall flüchtig, was sein Auftreten in Bessemergasen u. s. w. erklärt.

Zur Herstellung von Mangan, Chrom und Wolfram verwendet H. Moissan[3]) den S. 286 beschriebenen elektrischen Ofen. Reines Manganoxydul mit Kohle gemischt gibt bei einem Strome von 300 Amp. und 60 V. schon in 5 bis 6 Minuten 100 bis 120 Grm. Mangan. Bei Verwendung von überschüssiger Kohle enthält das Mangan 6,4 bis 14,6 Proc. Kohlenstoff, bei überschüssigem Oxyd 4 bis 5 Proc. — Chromoxyd mit Kohle gemischt gab bei 350 Amp. und 50 V. in 8 bis 10 Minuten 100 bis 110 Grm. Chromcarbid, bei 30 Amp. und 50 V. in 30 bis 40 Minuten 10 Grm. Metall, welches je nach dem Mischungsverhältniss zwischen Kohle und Oxyd 8,6 bis 11,9 Proc. Kohlenstoff enthält. Wird dieses Chromcarbid zerschlagen und mit Chromoxyd nochmals im elektrischen Ofen geschmolzen, so wird der Kohlenstoff zur Reduction verbraucht und reines Chrom erhalten. — In derselben Weise erhält man aus Wolframsäure und Kohle Wolfram. Bei Verwendung überschüssiger Kohle und sehr starken Strömen (1000 Amp. und 70 V.) entstehen Wolframcarbide mit 17,3 bis 18,8 Proc. Kohlenstoff.

Zur Gewinnung von reinem Wolfram will M. Krieg (D. R. P. Nr. 66177) den elektrischen Lichtbogen verwenden. Aus Wolframerzen (Scheelit, Wolframit) werden unter Zusatz von als Reduc-

1) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 368.
2) Zeitschrift f. anorg. Chemie 1893 S. 226.
3) Compt. rend. 116 S. 349 u. 1225.

tionsmittel dienendem Retortenkoks zur Lichtbogenbildung geeignete Elektroden hergestellt und, während der Hindurchleitung des Stromes, Chlor gegen die Elektrodenspitzen geleitet. Dann werden alle in den Elektroden enthaltenen Metall- und Kieselverbindungen durch die Kohle reducirt und zugleich in Chlorverbindungen übergeführt, welche sich in Form eines feinen Staubes in der Retorte, in welcher der Process vorgenommen wird, niederschlagen. Die sublimirten Chloride werden mit concentrirter Salzsäure gekocht, dann wird die Lösung abgegossen; nach dem Auswaschen bleibt Wolframsäure zurück. Nach dem Trocknen soll dieselbe, mit Kokspulver gemischt, zu Lichtbogenelektroden geformt und diese in luftdicht geschlossener Retorte der Einwirkung eines starken elektrischen Stromes ausgesetzt werden; dabei scheidet sich das Wolfram in halbflüssigem Zustande ab und sammelt sich auf dem vor Einleitung des Processes mit Kohlenpulver zu bedeckenden Boden der Retorte in Form von Körnchen an.

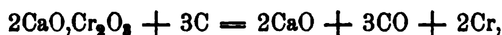
Eisen-Wolfram-Legirung. Th. Poleck u. B. Grützner[1]) untersuchten ein auf elektrolytischem Wege hergestelltes, etwa 600 Grm. schweres Stück von ausgezeichnet krystallinischem Gefüge, mit einzelnen Drusenräumen durchsetzt, in denen sich sehr kleine, aber gut ausgebildete Krystalle erkennen liessen. Die Krystalle sowohl, wie die krystallinische Grundmasse besassen eine silbergraue Farbe, einen grossen Glanz, grosse Härte und ein hohes specifisches Gewicht. Die Untersuchung ergab zwei neue Legirungen des Eisens mit Wolfram, die eine krystallisirt, $FeWo_2$, dem Schwefelkies $FeS_2$ entsprechend, die andere krystallinisch, $Fe_2Wo_3C_3$, mit chemisch gebundenem Kohlenstoff, und die Thatsache, dass aus dieser letzteren Verbindung, der krystallinischen Grundmasse, die an Wolfram reichere und kohlenstofffreie Verbindung herauskrystallisirt ist.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Chrom löst man nach E. Placet und J. Bonnet (D. R. P. Nr. 66099) ein Chromsalz in so viel Wasser auf, dass dieses etwa zum fünften Theil gesättigt ist, fügt sodann Stoffe, welche das abzuscheidende Metall chemisch nicht beeinflussen, z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfate oder Chloride, allein oder in Verbindung mit organischen Stoffen, z. B. Gummi oder Dextrin bis zur Sättigung hinzu und elektrolysirt dieses Gemisch in kaltem oder warmem Zustande. Dabei muss der Chromsalzgehalt des Bades möglichst constant gehalten werden[2]).

Darstellung von Chrom, Mangan und Wolfram nach Sternberg & Deutsch (D. R. P. Nr. 69704). Erhitzt man eine Erdalkalisauerstoffverbindung des Chrom, Mangan, Molybdän, Titan oder Wolfram mit Kohle gemischt auf 1000 bis 1400°, so spaltet sich Erdalkalioxyd ab und unter Entweichen von Kohlenoxyd wird das Metall der angewendeten Verbindung reducirt, z. B.:

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 35.
2) Vgl. Compt. rend. 115 S. 945.

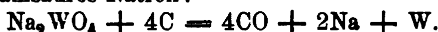


$$2CaO,Cr_2O_3 + 3C = 2CaO + 3CO + 2Cr,$$



$$CaWO_4 + 3C = CaO + 3CO + W.$$

Verwendet man dagegen die Metallsauerstoffverbindungen der Alkalien, so wird sowohl das betreffende Metall, als auch Alkalimetall reducirt; z. B. wolframsaures Natron:



$$Na_2WO_4 + 4C = 4CO + 2Na + W.$$

10 Th. Chromoxydkalk und 1,6 Th. Kohle, oder 10 Th. chromsaures Calcium und 2,5 Th. Kohle, oder 10 Th. mangansaures Calcium und 2,5 Th. Kohle, oder 10 Th. wolframsaures Calcium und 1,4 Th. Kohle werden in Tiegel aus feuerfestem Material gepackt und in den bekannten Tiegelschachtöfen in Koks etwa 6 Stunden lang auf etwa 1200° erhitzt. Die resultirende Masse wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure ausgewaschen und auf diese Weise von dem Erdalkali befreit. Das Metall der angewendeten Verbindung soll als fein vertheiltes Pulver zurückbleiben. — Nach dem ferneren Vorschlage werden 10 Th. Natriumdichromat mit 4 Th. Kohle oder 10 Th. wolframsaures Natrium mit 2 Th. Kohle auf etwa 1200° erhitzt. Das entweichende Natrium soll gewonnen werden.

Zum Verstählen von Eisen bestreut man die Oberfläche eines weichen Eisens mit einer der oben angegebenen Mischungen der Alkaliverbindungen und erhitzt in einem Muffelofen auf etwa 1000°, wobei sich unter Entbindung von Alkalimetall die Oberfläche des Eisens mit dem Metall der angewendeten Metallsäure legiren soll. Diese legirte Oberfläche soll bezüglich der Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Rost u. dgl. dieselben werthvollen Eigenschaften, wie die betreffende Stahllegirung haben.

Wolframeisen. Nach W. H. Wahl[1]) wurden bei Versuchen zur Herstellung von reinen Eisen-Wolframlegirungen Bruchflächen erhalten, die eine Menge Spaltflächen unvollkommener Krystalle in eine feinkrystallinische Masse eingebettet darboten. Bei der Analyse dieser Legirung gab eine erschöpfende Behandlung mit Königswasser einen Rückstand, der weder von Säuren noch durch Schmelzen mit Soda oder Salpetersäure angegriffen wurde. Der Rückstand, ein schweres schwarzes Pulver, erwies sich als Wolfram. Hieraus lässt sich schliessen, dass das Wolfram in der Legirung sowohl im gebundenen wie im freien Zustand vorkommt. Die volle Analyse ergab:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 0,85 Proc. |
| Phosphor . . . . . . | 0,04 |
| Silicium . . . . . . | 0,14 |
| Mangan . . . . . . | Spur |
| Eisen . . . . . . . | 42,28 |
| Wolfram, freies . . . | 22,54 |
| „ gebundenes . | 34,35 |

1) Journ. Frankl. Inst. 134 S. 470.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Verbindung zwischen dem Eisen und dem Wolfram zu $Fe_4W$. Es erscheint somit bei $Fe_4W$ der Sättigungspunkt des Eisens für Wolfram erreicht zu sein, soweit ein solcher Schluss aus einer einzigen Analyse zu ziehen erlaubt ist.

Wolfram und seine Legirungen mit Eisen. R. Derenbach[1]) empfiehlt zur Herstellung reiner Wolframsäure feingepulverten Wolframit mit 3 Th. Natronkalicarbonat zu schmelzen, die Schmelze auszulaugen, die Lösung mit Chlorcalcium zu fällen, das Calciumwolframit mit Salzsäure zu zerlegen. Zur Wolframbestimmung in Wolframeisenlegirungen wird etwa 1 Grm. der gepulverten Probe in einem Porzellantiegel mit dem 7- bis 8fachen Vol. reinen Schwefels innig gemengt. Das Gemisch überdeckt man noch mit einer dünnen Schicht von Schwefel und legt den Deckel des Tiegels umgekehrt auf. Alsdann erhitzt man langsam über einer Gasflamme. Sobald bei gesteigerter Temperatur die blauen Flammen des verbrennenden Schwefels verschwunden sind, lässt man den Tiegel erkalten, bringt ihn mit seinem Inhalt in ein Becherglas und übergiesst unter Bedeckung mit einem Uhrglase mit 75 Kubikcentim. verdünnter Salzsäure und 50 Kubikcentim. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2). Beim Erhitzen auf einem Sandbade gehen alsdann Eisen, Mangan u. s. w. in Lösung, Schwefel wird oxydirt, und Wolframsäure, Kieselsäure und etwaiger Kohlenstoff bleiben als unlöslicher Rückstand zurück. Nach etwa 20 Minuten langem Sieden wird der Tiegel aus der Flüssigkeit entfernt, abgespritzt und der Inhalt des Becherglases stark mit Wasser verdünnt. Den unlöslichen Theil lässt man 12 Stunden absitzen, filtrirt und wäscht mit einem Gemisch von 50 Proc. Wasser und 50 Proc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gut aus. Den Rückstand bringt man mit dem Filter, ohne zu trocknen, in einen gewogenen Platintiegel und erhitzt längere Zeit ganz gelinde, indem man den Tiegel hoch über eine Bunsenflamme stellt, bis die Dämpfe der Salpetersäure verschwunden sind und das Filter verkohlt ist. Alsdann glüht man den schräg gestellten Tiegel längere Zeit zur vollständigen Veraschung des Filters. Im Rückstand bleibt ein zitronengelbes, pulveriges Gemisch von Wolframsäure, Kieselsäure und meist Spuren von Eisenoxyd. Nach dem Wiegen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels mit einigen Tropfen Wasser, fügt etwas reine Flusssäure hinzu und bringt auf dem Wasserbade zur Trockne, wodurch die Kieselsäure verflüchtigt wird. Man glüht nun wieder vorsichtig und wägt abermals. Die Differenz mit der ersten Wägung ergibt die Menge der Kieselsäure, entsprechend dem in der Legirung vorhandenen Siliciumgehalt. Um nun noch die geringen Mengen Eisenoxyd von der Wolframsäure zu trennen, schmilzt man den Rückstand im Tiegel mit reinem Natriumnitrat, zieht die Schmelze mit Wasser aus und filtrirt. Das auf dem Filter zurückbleibende Eisenoxyd wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen und mit dem Filter verascht und gewogen. Das

1) Inaugural-Dissert. Würzburg 1892.

te Gewicht der Kieselsäure wird zu dem des Eisen-
ıd von der ersten Wägung, also der Gesammtmischung,
- $Fe_2O_3$, abgezogen; die Differenz ergibt die Menge der

rsuche von Eisen mit Wolframsäure ergaben, dass der
Eisens nur unbedeutend bei der Reduction betheiligt ist,
nehr durch Silicium und Mangan bewirkt wird. Beim
Ferromangan (mit 57 Proc. Mangan) mit Wolframsäure
irung erhalten von

| | |
|---|---|
| Wolfram . . . . . . | 43,8 Proc. |
| Mangan . . . . . . | 23,3 |
| Eisen . . . . . . . | 29,1 |
| Kohlenstoff . . . . . | 3,5 |

ebnisse legten die Vermuthung nahe, dass sich Ferro-
ıangan und Wolframsäure derartig gattiren lassen müssten,
sammenschmelzen einerseits ein leichtflüssiges Mangan-
ererseits reines Ferrowolfram erhalten würde. In diesem
uf den in 200 Grm. Wolframsäure enthaltenen Sauerstoff
en Mengen an Silicium und Mangan in einem derartigen
echnet, dass die auf Kosten des Sauerstoffs der Wolfram-
n Oxyde beider sich durch Schmelzen zu einem Bisilicat
ıten; denn unter den obwaltenden Umständen würde das
es Bisilicats das geringste sein, und somit die Trennung
lischen Regulus leicht von statten gehen. 209 Grm. Ferro-
2 Grm. Ferromangan wurden auf 1 bis 2 Millim. Korn-
ıert und innig vermengt. Nach Zusatz von 200 Grm.
wurde das Ganze nochmals gut gemischt und dann in den
gen, und darüber noch eine dünne Lage von 5 Grm. reiner,
Kieselsäure gedeckt. Der Tiegel wurde mit Deckel ver-
t und in den Kokstiegelofen eingesetzt. Hier wurde die
va $1^1/_2$ Stunde auf Rothglut erhalten und alsdann bis zum
eigert. Die Schmelze verblieb ruhig im Ofen und erkaltete

tene Metall hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wolfram . . . . . . | 39,4 Proc. |
| Eisen . . . . . . . | 56,3 |
| Mangan . . . . . . | 2,1 |
| Kohlenstoff . . . . . | 1,5 |
| Silicium . . . . . . | 0,3 |

cke:

| | |
|---|---|
| Manganoxydul . . . . | 46,4 |
| Kieselsäure . . . . . | 53,1 |
| Eisenoxyd und Thonerde . | 0,9 |

ist daher das kräftigste Reductionsmittel. — Nach ferneren
rmag metallisches Wolfram unter geeigneten Umständen
erheblichen Mengen durch Condensation in sich aufzu-

nehmen; in Folge dessen sind Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs, ermittelt aus dem Gewichtsverlust mit Wasserstoff zu Metall reducirten Wolframtrioxyds, unzuverlässig.

## Aluminium.

Darstellung von Aluminium durch elektrolytische Reduction von Aluminiumsulfid empfiehlt die Aluminium-industrie-Aktiengesellschaft (D.R.P. Nr. 68 909), weil das so gewonnene Aluminium besonders rein ist (vgl. J. 1892. 211). Bei der Elektrolyse kann das Aluminiumsulfid in den flüssigen Zustand übergeführt und in demselben erhalten werden, entweder durch die von dem elektrischen Strom erzeugte Wärme selbst, oder durch Ofenhitze. Bemerkenswerth ist, dass: 1. bei dem Verfahren die Kohlenelektrode, welche in das flüssige Aluminiumsulfid eintaucht, nicht leidet, vielmehr sich unverändert erhält, weil die Kohle stets auf einer Temperatur gehalten wird, welche niedriger ist als die, bei welcher Kohle sich mit Schwefel verbindet; 2. die Reduction bei verhältnissmässig geringer Stromstärke vor sich geht; 3. Kurzschluss vermieden wird, weil das Aluminium wegen seines höheren specifischen Gewichtes auf den Boden des Zersetzungsgefässes sinkt. Als Lösungsmittel für das Aluminiumsulfid empfiehlt sich die Anwendung von Chlorkalium und Chlornatrium. — Setzt man unter Anwendung äusserer Wärme die so erhaltene Mischung der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ($2^1/_2$ bis 3 Volt) aus, so erhält man sehr reines Aluminium fast quantitativ ausgeschieden. Erscheint es zweckmässig, das Bad durch die Stromwärme selbst flüssig zu erhalten, so ist selbstverständlich eine höhere elektrische Energie erforderlich, doch ist es selten nöthig, über etwa 5 Volt hinauszugehen. — Das Bad verhütet zwar an sich schon die Oxydation des Sulfides, doch kann man, um ganz sicher zu gehen, durch Ueberleiten von reducirend wirkenden Gasen jede Oxydation vermeiden. Die Reduction wird am besten in einem guss- oder schmiedeisernen Kasten vorgenommen, welcher innen mit Kohle ausgefüttert ist. Als ein besonders vortheilhafter Umstand muss es betrachtet werden, dass weder dieses Futter, noch die in die geschmolzene Masse eintauchenden Kohlenelektroden durch den elektrolytischen Process schädlich beeinflusst werden; dadurch aber wird, abgesehen von der bedeutenden Kostenersparniss, ein wesentlich reineres Aluminium erzielt. Die an der Anode reichlich sich entwickelnden Schwefeldämpfe können aufgefangen und in beliebiger Weise weiter nutzbar gemacht werden. (Das jetzt von den Neuhausener Werken angewendete Verfahren wird als Fabrikgeheimniss betrachtet. Die Fabrik liefert jetzt mit 5000 Pferdest. täglich etwa 2000 Kilogrm. Aluminium. Dagegen haben die Fabriken von Castner und Netto (J. 1888. 303) die Aluminiumfabrikation aufgegeben. Auch die Grabau'sche Fabrik bei Halle bringt noch kein Aluminium in den Handel, so dass das im Kleinen sehr schön verlaufende Verfahren (J. 1889. 276) im Grossbetrieb noch unüber-

windliche Schwierigkeiten zu machen scheint. Directe Herstellung von Aluminiumlegirungen, wie sie von Cowles[1]), Heroult u. A. anfangs ausgeführt wurden, scheint jetzt allgemein aufgegeben zu sein; die Legirungen werden jetzt durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit den betr. Metallen hergestellt; vgl. J. 1890. 357.)

Für elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle schlägt W. Borchers[2]) Apparate vor (über deren praktische Brauchbarkeit aber noch nichts verlautet).

Aluminiumverfahren. Ueber die Wärmeverhältnisse bei der Elektrolyse von Kryolith macht A. H. Bucherer[3]) Bemerkungen.

Zur Herstellung von Metallen, besonders Aluminium, will die Firma J. B. Hasenclever & Söhne (D. R. P. Nr. 65 921) Reibungselektricität oder mit einem Ruhmkorff'schen Apparate hergestellte Inductionselektricität verwenden. (Erfolg doch unwahrscheinlich.)[4])

Kohlenelektroden für feuerflüssige Elektrolyse will H. Frei (D. R. P. Nr. 70 371) dem Strom unmittelbar über dem Bade zuführen, indem er zur Fassung grosse gekühlte Metallmassen verwendet[5]).

Reines Fluoraluminium ist nach Grabau's Aluminiumwerke (D. R. P. Nr. 69 791) zur Herstellung von reinem Aluminium unerlässlich. In verdünnte Flusssäure von ungefähr 12 Proc. Gehalt oder in entsprechend starke Kieselflusssäure wird möglichst eisenarmer, gepulverter calcinirter Thon in mässigem Ueberschuss unter stetem Rühren eingetragen. Die Reaction ist bei Anwendung von Flusssäure meistens durch Kühlung zu mässigen, und zwar derart, dass etwa 95° die höchste Temperatur ist, die keinenfalls bis zum Kochen überschritten werden darf, während bei Verarbeitung von Kieselflusssäure die weit gelindere Einwirkung durch Erwärmung verstärkt werden muss. Nach wenigen Minuten tritt Neutralität in der Mischung ein, daran erkennbar, dass ein Tropfen davon mit Tropäolin eine rein gelbe Färbung erzeugt. — Das neutrale heisse Reactionsgemisch wird auf mittlere Temperatur abgekühlt und rasch filtrirt. Die in dem aus hydratischer Kieselsäure und zersetztem Thon bestehenden Rückstand verbleibende Fluoraluminiumlösung wird durch Auswaschen mit heissem Wasser gewonnen. Im Ganzen lassen sich ungefähr 95 Proc. der angewendeten Flusssäure in Form von gelöstem Fluoraluminium wiedergewinnen[6]).

Zur Herstellung von eisenfreiem Fluoraluminium wird nach Angabe derselben Aluminiumwerke (D. R. P. Nr. 70 155) eisenhaltige Fluoraluminiumlösung, die ungefähr 15 bis 16 Proc. Fluor-

1) Die französische Fabrik nach Cowles liegt in Troges bei Grenoble.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 486.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 515.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *171.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *540.
6) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 462.

aluminium enthalten mag, mit Schwefelwasserstoff behandelt, um gelöstes Blei, Arsen u. s. w. zu entfernen, und vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. Die filtrirte, nach Schwefelwasserstoff schwach riechende Flüssigkeit wird angesäuert, so dass eine Probe mit Tropäolin sich eben roth färbt; die neutrale schwefelwasserstoffhaltige Lösung würde bei der folgenden Abkühlung Spuren von Schwefeleisen fallen lassen. Die angesäuerte Lösung wird nun in einem Behälter aus Aluminiumblech unter beständigem Rühren stark abgekühlt. Hierbei scheidet sich, meistens von selbst, wasserhaltiges krystallinisches Fluoraluminium ($Al_2F_6$, $18H_2O$) aus, unter Umständen aber muss die Krystallisation durch eine Spur krystallisirten Salzes eingeleitet werden. Mit dem Beginn der Krystallisation steigt die Temperatur. Wenn diese durch die fortdauernde Kühlung auf 0° gesunken ist, ist die Krystallisation beendet. Der dicke Krystallbrei wird in Nutschen oder Schleudern in Mutterlauge und Krystalle getrennt. Diese werden durch Decken mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die genügend gewaschenen Fluoraluminiumkrystalle sind eisenfrei; würde aber vor der Krystallisation das Eisenoxyd nicht reducirt, so gingen beträchtliche Mengen davon als Eisenfluorid in die Krystalle. Die Fluoraluminiumkrystalle lassen sich leicht entwässern.

Aluminiumverfahren. K. Styffe[1]) bespricht die elektrischen Verfahren von Heroult und Minet, sowie die Anlage in Neuhausen.

Ofen zur elektrolytischen Metallgewinnung von H. Frei (D. R. P. Nr. 67 981)[2]).

Aluminiumloth. Nach M. H. Lançon (D. R. P. Nr. 66398) wird Aluminium geschmolzen, die Oberfläche des geschmolzenen Metalls mit einer Schicht Phosphorsäure, saurem Natriumsulfat, Fluorverbindungen oder anderen sauer reagirenden Salzen vollständig bedeckt und schliesslich dem geschmolzenen Metall eine geringe Menge von Kupfer und Zinn oder Kupfer, Wismuth, Zink und Zinn, oder Kupfer, Antimon, Wismuth und Zink, oder endlich Kupfer, Antimon, Wismuth und Zinn zugesetzt. Die procentische Zusammensetzung des Loths ist verschieden, je nach den zu löthenden Gegenständen. Für Drähte und dünne Gegenstände wird das Loth zusammengesetzt aus

| | |
|---|---|
| reinem Aluminium . . . . | 95 Th. |
| Kupfer . . . . . . . . . . | 1 „ |
| Zinn . . . . . . . . . . | 4 „ |

Die 4 Th. Zinn können ersetzt werden durch Wismuth 2 Th., Zink 1 Th., Zinn 1 Th. Für grosse Aluminiumstücke und Aluminiumbleche ist das Loth von folgender Zusammensetzung:

1) Jernkont. Annal. 1892; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 491.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *290.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium . . . | 95 Th. | oder | 60 Th. | | |
| Kupfer . . . . | 2 „ | „ | 13 „ | | |
| Antimon . . . | 1 „ | „ | 15 „ | | |
| Wismuth . . . | 1 „ | „ | 10 „ | | |
| Zink . . . . . | 1 „ | „ | — „ | | |
| Zinn . . . . . | — „ | „ | 2 „ | | |

Zum Löthen von Aluminium empfiehlt J. Novel[1]) reines Zinn (Schmelzp. 250°); 2. 100 Grm. Zinn mit 5 Grm. Blei (Schmelzp. 280 bis 300°); 3. 100 Grm. Zinn mit 5 Grm. Zink (Schmelzp. 280 bis 320°). Für Eisen und Nickel wird empfohlen: 4. 100 Grm. Zinn mit 1,5 Grm. Rothkupfer (Schmelzp. 350 bis 450°); 5. 100 Grm. Zinn mit 1,5 Grm. Nickel (Schmelzp. 350 bis 450°); diese beiden Lothe färben das Aluminium schwach gelb. Goldgelbes Loth für Aluminiumbronze wird hergestellt aus 900 Grm. Zinn, 100 Grm. Rothkupfer, 2 bis 3 Grm. Wismuth; (Schmelzp. 350 bis 450°).

Aluminiumlegirungen. H. Solbisky (D.R.P.Nr. 66 937) verwendet eine Legirung aus gleichen Theilen Nickel und Zinn, welche sich mit Aluminium leicht verbindet. Er empfiehlt:

| Aluminium | Nickel (Kobalt) | Zinn | Cadmium | Härte (Eisen = 1000) |
|---|---|---|---|---|
| 90 | 1 | 5 | 4 | 580 |
| 95 | 1 | 1 | 3 | 442 |
| 96½ | 0,5 | 0,5 | 2,5 | 380 |

Bei der Darstellung verfährt man am zweckmässigsten so, dass man zunächst das Aluminium und die Nickel- (Kobalt-) Legirung zusammenschmilzt und zur Schmelzmasse das Cadmium entweder rein oder als Cadmiumzinn bez. Cadmiumaluminium hinzufügt. Die nach diesem Verfahren hergestellten weissen Alumiumlegirungen sind hart und widerstandsfähig gegen Druck, in Folge dessen auch gut zu bohren und zu drehen, ferner dehn- und stanzbar und durch den Cadmiumgehalt auch federnd.

Zum Ueberziehen von Eisen mit Aluminium wird nach F. G. Bates und W. R. Renshaw (D. R. P. Nr. 67 297) das Blei zunächst geschmolzen und mit Holzkohlen- oder Ziegelmehlpulver bedeckt; sodann wird nacheinander Aluminium, Salmiak, Arsenik, Borax oder Alaun oder ein anderes Flussmittel und Kryolith dem flüssigen Blei zugesetzt. Die Bleche oder Platten werden gereinigt und hierauf in gewohnter Weise durch das Bad gezogen.

Neue Legirungen von Aluminium und Antimon beschreibt D. A. Roche (Mon. scient. 1893 S. 269). Legirungen unter 5 Proc. Antimon sollen härter und elastischer als Aluminium, auch widerstandsfähiger gegen Witterungseinflüsse sein. Legirungen mit hohem Antimongehalt sind zwar sehr hart, aber auch sehr brüchig. Ferner sollen Legirungen von Aluminium-Antimon mit einigen anderen Metallen technisch bemerkenswerth sein. Diejenige mit Nickel ist sehr

1) Compt. rend. 116 S. 256.

hart und elastisch, die mit Silber zeigt polirt einen hohen Glanz, diejenige mit Stahl ist sehr hart und zähe, von sehr feinem Korn und blasenfreiem Guss (?).

Zur Herstellung galvanischer Ueberzüge auf Aluminium oder dessen Legirungen werden die Gegenstände nach G. Wegner und P. Gühr s (D. R. P. Nr. 70 268) in einem Bade gebeizt, welches aus in Essig gelöstem essigsauren Kupfer, Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium besteht.

Galvanische Ueberzüge auf Aluminium. Damit nach G. Wegner (D. R. P. Nr. 65 839) die Ueberzüge fester haften, wird das Aluminium zunächst durch Eintauchen in ein unter Siedehitze stehendes cyansilber- und cyanquecksilberhaltiges Bad amalgamirt, sodann in einem zweiten, Chlorzink und schwefelsaures Natron enthaltenden Bade galvanisch mit einem Zinküberzug versehen und darauf galvanisch mit einem anderen Metall oder einer Legirung überzogen.

Aluminium als Reinigungsmittel für Metalle. Nach K. Styffe[1]) ist der Zusatz geringer Mengen von Aluminium beim Giessen von Eisen, Kupfer und Messing zu empfehlen. Beim Bessemern und Martiniren sowie beim Einschmelzen von Eisen und Stahl im Tiegel löst sich bekanntlich im geschmolzenen Metalle Eisenoxydul, macht dasselbe dickflüssig und rothbrüchig. Während des Erkaltens desselben entwickeln sich daraus oftmals unter starkem Aufkochen nicht allein Kohlenoxyd, gebildet durch die Reduction des Eisenoxyduls aus im Metalle enthaltener Kohle, sondern auch Wasserstoff und Stickstoff; diese Gase vermögen nicht ungehindert zu entweichen, nachdem das Metall, sich abkühlend, dickflüssig wurde, und bilden im Blocke wie im Gussstücke Blasen. Wenn aber zu einem durch Gasentwickelung in starker Bewegung befindlichen zehntönnigen Eisen- oder Stahlbade nur 2 Kilogrm. Aluminium zugesetzt werden, so wird das Bad fast augenblicklich ruhig und dünnflüssiger. Obschon beim Gusse nur die sonst gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, fallen die daraus hergestellten Blöcke und Gussstücke in der Regel blasenfrei aus [2]). Kohlenoxyd wird durch Aluminium reducirt, die Wirkung auf Wasserstoff ist aber noch unklar. Vielleicht hat das im geschmolzenen Eisen oder im Stahl aufgelöste Eisenoxydul die Eigenschaft, die gaslösende Fähigkeit des Metalls zu vermindern, etwa so wie im Wasser gelöste Salze oder andere Stoffe dessen Lösungsfähigkeit für Gase verringern, und dass, da Aluminium das Eisenoxydul reducirt, das Bad also von dieser Verunreinigung befreit, dasselbe seine Fähigkeit, diese Gase in sich aufzunehmen, wieder erhält und dadurch gleichfalls die, den Gehalt des Bades daran aufzunehmen und festzuhalten. — Wenn Eisen und Stahl

---

1) Jernkont. Annal. 1892 S. 275 u. 343; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 267; Stahl und Eisen 1893 S. 511.

2) Im Jahre 1892 von der Alum.-Ind.-Aktien-Gesellsch. in Neuhausen an Eisenwerke 18 000 Kilogrm. Reinaluminium und 25 000 Kilogrm. Ferroaluminium, entsprechend 2800 Kilogrm. Reinaluminium, verkauft.

zenen Zustande durch einen geringen Zusatz an Aluminium : werden, in Folge dessen die Formen scharf ausfüllen und tücke liefern, so ist ein solcher Zusatz von besonderem Ein- Herstellung von Gussstücken aus schmiedbarem Eisen oder itisgusses. Man nahm anfänglich an, der geringe Alu- z erniedrige die Erstarrungstemperatur von Eisen und Stahl 300°, und diese Herabsetzung sei die Ursache der durch ı Zusatz hervorgebrachten Dünnflüssigkeit des Metalls; dies so weniger annehmbar, als gewöhnlich das ganze zugesetzte sofort oxydirt wird. Die Vergrösserung der Dünnflüssigkeit lie Folge einer Temperatursteigerung des Metallbades durch es Aluminiums sein, da die durch einen Aluminiumzusatz von Proc. erreichbare Temperaturerhöhung im Metallbade nicht eträgt und folglich einen merkbaren Einfluss auf die Leicht- es Metalls nicht üben kann. Die einzige passende Erklärung las geschmolzene Flussmetall durch Aluminium seines Eisen- edigt wird, welches dasselbe zähflüssig macht. — Der Zusatz um soll erst in der Gusspfanne erfolgen, kurz vor dem Gusse rend des Giessens im Giesstrichter oder in den Coquillen. en mag der Zusatz in den Coquillen vor Blasenbildung eil beim Ausgiessen des Metalls aus der Pfanne unter ge- ältnissen so viel Eisenoxydul sich bilden kann, dass blasen- e aus dem Metalle davon freigemacht werden können. — en der Friedenshütte in Schlesien ist es daselbst nicht ge- Guss von Flussmetall, welches, obschon man ihm Ferro- etzte, sich unruhig zeigte, blasenfreie Blöcke zu erzeugen, luminium in der Pfanne zusetzte, dagegen gelang dies beim nur 0,004 Proc. Aluminium in den Coquillen. Bei zwei ı Werken, einem Bessemer- und einem Martinwerke, welche eit in den Ofen Manganeisen zusetzen, fand man es ebenfalls r, den Aluminiumzusatz in den Coquillen zu geben. Bei dem gten sich zu Stahl mit 0,9 Proc. Kohlegehalt Aluminium- 0,02 bis 0,025 Proc. als hinreichend und passend, stärkere egen verursachten Lunkern; beim Martinwerke dagegen bei der Erzeugung von Stahl mit 0,65 Proc. Kohle dichte ı einen nur 0,01 Proc. betragenden Aluminiumzusatz in den Das letztere Werk machte auch die Wahrnehmung, dass, rzeugung von weichem Eisen mit 0,15 Proc. Kohle Blöcke 0 Millim. Seite und 400 Kilogrm. Gewicht ohne Aluminium- ssen wurden, man in denselben eine Zone von Blasen, etwa on den Seitenoberflächen entfernt, erhielt, während sich beim ben Pfanneninhaltes mit Zusatz von 0,02 Proc. Aluminium blasen in solcher Menge an den innen dichten Blöcken er- dieselben nicht verwendbar waren, dass aber, sobald der 0,04 Proc. vergrössert wurde, die Blöcke blasen- und auch frei ausfielen. — Der Aluminiumzusatz in den Coquillen kann

während des Gusses durch Einwerfen kleiner Stücke Aluminium i
selben erfolgen. Wird Aluminium in der Pfanne zugesetzt, so mus
selbe in das Metallbad untergetaucht und darin umgerührt w
Grössere Aluminiumstücke sind vorher zu erhitzen. Um blasen
auch sonst fehlerfreie Blöcke oder Gussstücke zu erzielen, genügt e
nur, in passender Weise die erforderliche Menge Aluminium zuzu
es sind auch die sonst gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln nicht
Augen zu lassen. Somit darf beim Guss aus der Pfanne das Metal
zu warm sein, man muss vielmehr den in denselben vorhandenen
möglichst Zeit lassen, sich vorher zu entbinden und zu entw
Erfolgt der Aluminiumzusatz zu vorzeitig, so kann nachgehends
Gas entwickelt werden, dass auch das vom Eisenoxydul gereinigte
dasselbe nicht gänzlich aufzunehmen und beim Erstarren festzu
vermag. — Wieviel Aluminium zu geschmolzenem Eisen oder St
gesetzt werden muss, um davon blasen- und rothbruchfreies Prod
erhalten, hängt von der Sauerstoffmenge ab, welche das Eisen
Stahlbad in Form von Eisenoxydul u. s. w. enthält; aber wahrsch
ebensowohl auch von der Weise, wie das Metall hergestellt und
behandelt wurde, und vom Zeitpunkt, wann, und von der Art, auf
der Zusatz erfolgt. Im Allgemeinen wird man annehmen dürfen
Eisen und Stahl mit geringem Kohlegehalt mehr Aluminium erh
als kohlereicheres, Bessemermetall mehr als Martinmetall, und dass
mehr nöthig ist, wenn der Zusatz in der Pfanne, als wenn er
Coquillen erfolgt. Die Grössenangaben betreffs des Aluminiumzu
welcher sicher blasenfreie Güsse gibt, sind deshalb auch sehr von
der abweichend. Langley schreibt vor: für Martineisen mit w
als 0,5 Proc. Kohlenstoff 0,016 bis 0,03 Proc. Aluminium, für Bes
eisen gleichen Kohlegehalts 0,02 bis 0,05 Proc., für beide Sort
0,05 Proc. und mehr Kohlenstoff 0,0125 bis 0,025 Proc. Die
schaft Neuhausen dagegen empfiehlt für Stahl nur 0,004 bis 0,025
für Eisen allgemein dagegen 0,01 bis 0,1 Proc. Im Allgemeinen
wohl äusserst selten mehr als 0,1 Proc. nöthig sein. Obschon man
Veranlassung hat zu befürchten, dass ein Aluminiumgehalt die a
Festigkeit oder andere Eigenschaften des Flussmetalls nachtheilig
flusse, solange er 0,75 Proc. nicht übersteigt, so soll man doch n
mehr davon zusetzen, als erforderlich ist, das Metall dicht und
bruchfrei zu machen, weil sehr häufig ein Ueberschuss daran, bes
am oberen Theile des Blockes, einen Ueberzug oder Anflug von v
Thonerde veranlasst, der beim Ausschmieden oder Auswalzen ä
Fehler hervorrufen kann, und dessen Vorhandensein gewöhnlich
Zeichen eines zu grossen Aluminiumzusatzes angesehen wird.
Flussmetall zurückgebliebener Aluminiumgehalt kann auch einen
der chemisch gebundenen Kohle in Form von Graphit ausscheiden
wohl bei Erzeugung von Stahlgusswaaren, aber sonst im Allgem
weniger vortheilhaft sein kann. — Eine noch grössere Unannehmlic
welche einem übermässigen Zusatze an Aluminium zur Last gelegt

:ende Schwindung des Metalls beim Erkalten, sofern ; blasenfrei ist; dagegen ist es wenig wahrscheinlich, dass, um nicht in solchem Ueberschusse zugesetzt wurde, dass ls Legirung im Flussmetall übrig bleibt, was äusserst selten Schwinden des Metalls durch den Aluminiumzusatz beim us der flüssigen in die feste Form grösser ausfalle, als bei auf andere Weise erzeugtem Flussmetall der gleichen usammensetzung. Das bedeutende Schwinden blasenfreien erursacht indessen oft bei daraus hergestellten Blöcken im nkern. Werden die Coquillen, wie gewöhnlich, von oben nn dieser Unannehmlichkeit schwerlich auf andere Art be-1, als dass man das Metall im oberen Theile der Coquillen eit gegen Abkühlung schützt, zur richtigen Zeit nachgiesst entstandenen nachgesaugten Vertiefungen füllt; es gelingt it immer, eine innige Vereinigung des zuerst ein- und des gossenen Metalls zu erreichen. Häufig setzt man deshalb Aluminium zu, als zur Verhinderung aller Blasenbildung gesehen wird, und sucht die Grösse des Zusatzes so abzu-das Metall in den Coquillen weder wesentlich steigt noch irt lieber einige kleinere Blasen im Block, als ein Lunkern.

ium für Stahlguss. Levitzky[1]) berichtet über J. W. Spencer und J. Kern. Darnach lieferte Alumi-asenfreien Guss, aber bei Güssen von 165 bis 250 Kilogrm. irkte es eine ganz mangelhafte krystallinische Structur. Güssen hingegen kann man fast 0,1 Proc. Aluminium . Die Gegenwart dieses Metalles erhöht den Bruchwider-dert aber die Dehnung ansehnlich. Das von Spencer Ferroaluminium enthielt: 86,69 Eisen, 2,92 Kohlenstoff, 0,31 Mangan, 6,50 Aluminium, 1,05 Kupfer, 0,03 Schwefel sphor. Diese Verbindung wurde verschiedenen Stahlgüssen or dem Herausnehmen der Tiegel aus dem Ofen zugesetzt. nte bestanden aus:

| | a) schwedisches Eisen | b) Federstahlabfälle |
|---|---|---|
| ohlenstoff . . . . | 0,12 Proc. | 0,72 Proc. |
| angan . . . . . | 0,03 | 0,12 |
| licium . . . . . | 0,01 | 0,18 |
| hwefel . . . . . | 0,01 | 0,02 |
| hosphor . . . . . | 0,02 | 0,03 |

on Kern und Spencer für Tiegelstahl mit Aluminium-ndeten Zusammensetzungen waren:

miedeisen, 28 Federstahl und 1 Legirung. Metallanalyse: 0,21 C, Si, 0,11 Al, 0,035 S und 0,051 P. Der Stahl wurde in Coquillen ar sehr flüssig; das Metall war fest und ohne Glühen streckbar.

miedeisen und 2 Legirung. Metallanalyse: 0,15 C, Spur Mn, l, 0,013 S und 0,038 P.

1. hüttenm. Ztg. 1893.

3) 28 Schmiedeisen, 28 Federstahl und 2 Legirung. Analyse: 0,33 C, 0,09 Mn, 0,14 Si, 0,16 Al, 0,032 S und 0,053 P. Der Stahl war flüssig und lieferte dichten Guss, aber das Metall war ziemlich spröder wie das unter 1).

4) 56 Schmiedeisen und 4 Legirung. Metallanalyse: 0,28 C, Spur Mn, 0,22 Si, 0,33 Al, 0,012 S und 0,053 P. Der beim Giessen flüssige Stahl war nach dem Erkalten sehr dicht und sehr zerbrechlich.

5) 28 Eisen, 28 Federstahl und 4 Legirung. Analyse: 0,49 C, 0,6 Mn, 0,23 Si, 0,31 Al, 0,023 S, 0,049 P. Der Stahl war flüssig und dicht; das nicht geglühte Metall zerbrach leicht; der Bruch war grau und feinkörnig.

6) 56 Eisen und 1 Legirung. Metallanalyse: 0,18 C, Spur Mn, 0,093 Si, 0,12 Al, 0,013 S, 0,037 P. Der Stahl war flüssig und wurde in kleine Formen gegossen; das Metall war dicht und schon vor dem Ausglühen dehnbar. Alle mechanischen Versuche ausser unter 6) wurden mit geglühten Probestäben ausgeführt.

Zur Bestimmung des Aluminiums in Stahl und Ferroaluminium glüht P. Rozycki[1]) 0,2 bis 2 Grm. der gepulverten Probe in einem Platinschiffchen, welches in ein Verbrennungsrohr eingeführt wird, im Sauerstoffstrom. Während reines Aluminium nur in sehr fein vertheiltem Zustande sich bei Rothglut zu Thonerde verbrennen lässt, geschieht dies in seinen Legirungen ohne Schwierigkeit. Nachdem die Oxydation vollendet, glüht man weiter in einem Strome trockenen Salzsäuregases. In dem Platinschiffchen hinterbleibt reine Thonerde. Ist dieselbe mit Kieselsäure verunreinigt, so kann diese leicht durch Abrauchen mit etwas Flusssäure und Glühen entfernt werden. (Vgl. S. 211.)

Bei Einwirkung von lufthaltigem Wasser auf Aluminium bilden sich nach F. Mylius und F. Rose[2]) kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd, welche durch Oxydation des Metalles wieder verschwinden.

Zum Lackiren von Aluminiumgegenständen werden dieselben nach A. Friedrich (D. R. P. Nr. 67304) zunächst in bekannter Weise gebeizt und sodann kurze Zeit in ein Bad, bestehend aus Alkohol, Antimonchlorür, Salzsäure, salpetersaurem Manganoxydul und fein geschlämmtem Graphit getaucht. Hierdurch wird ein metallischer Ueberzug gebildet, welcher geeignet ist, einen aus Alkohol, Sandarak, Schellack und Nigrosin bestehenden Lack aufzunehmen.

## Kupfer.

Kupfererzeugung der Erde und ihre Quellen nach C. A. Hering[3]).

Kupfervorkommen in den Vereinigten Staaten bespricht C. Kirchhoff[4]).

Kupferbergbau am Kaukasus nach Kurmakow[5]).

1) Monit. scient. 1892 S. 815.
2) Zeitschrift f. Instrum. 1893 S. 77.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 531.
4) Journ. Frankl. Inst. 136 S. 338.
5) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 469.

Kupferschmelzhütte zu Rottleberode am Harz nach B. Kosmann[1]). Die Kupferschiefer werden geröstet, im Schachtofen geschmolzen. Der erhaltene Stein mit 40 bis 45 Proc. Kupfer und etwa 0,3 Silber auf 100 Kupfer wird an die Unterharzer Hütten abgesetzt.

Gewinnung von Kupfer aus Pyritabbränden. G. Blattner und P. Kestner[2]) leiten über die 400 bis 450° heissen Abbrände ein Gemenge aus Chlorwasserstoff und Luft, wodurch das Kupfer löslich wird.

Kupferdarstellung aus gerösteten Kiesen bespricht K. Schelle[3]) nach Lunge und eigener Erfahrung; die Abbrände werden chlorirend geröstet, dann ausgelaugt.

Kupferhüttenwesen in Russland. Nach Weiss[4]) sind die Processe der Hütte Kedabek einfach: Erzrösten, Concentrationssteinschmelzen, Steinrösten, Schmelzen auf Schwarzkupfer und Dünnstein, endlich Schwarzkupferraffiniren. Stückerze und Steine röstet man in Haufen oder lieber in Kilns, weil diese die Steinröstung in 24 Stunden gestatten. Die Kleinerze röstet man aber ausschliesslich in Gerstenhöferöfen mit 20 oder 22 Trägern, die alle Masut verwenden können, welcher in drei kleine übereinander liegende, unten am Ofen befindliche Näpfe fliesst und da verbrennt. Jeder Ofen braucht täglich nur 150 Kilogrm. und die Röstung ist ausgezeichnet und sehr schnell, da das Erz nur gleichsam durch den Ofen hindurchfällt. Alle Flammöfen sind abgeworfen. Das Schmelzen auf Concentrationsstein erfolgt in Masut- oder Naphtaöfen und in Schachtöfen mit Holzkohle. Jene sind grosse runde Flammöfen von 6 Meter Durchmesser, und zwei Dampfinjectoren schaffen Naphta oder Petroleumrückstände (Masut) hinein; sie liegen symmetrisch zum Gasabzugkanal und die Luftformen unmittelbar unter ihnen. Die Ofensohle besteht aus Quarz und das Gewölbe ist erhöht; die Flammen dürfen nicht direct gegen die Wände stossen, weil sie sofort verbrennen; ein geneigter Kanal leitet die Gase zur Esse; da sie sehr heiss sind, dienen sie zum Rösten des Erzkleins, das man in den geneigten Kanal bringt und nach und nach herabkrückt; sie rösten sehr gut. Versuche, direct im Ofen zu rösten, misslangen, weil das Erz schmolz, ehe es aus dem Kanal in denselben kam. Der neueste Ofen hat im Abzugkanale ein gebogenes Gussrohr, durch das man die Luft für die Masut- oder Naphtaverbrennung einbläst. In 24 Stunden verarbeitet man 38 Tonnen Kleinerz und 2 Tonnen Eisenerz zur leichteren Schlackenbildung, auch reiche Schlacken vom Schwarzkupferraffiniren. Mit 7proc. Erzen erhält man Steine mit 22 bis 25 Proc. Kupfer; in 24 Stunden sticht man meist nur einmal ab und verbraucht 4 Tonnen Masut. Die Belegschaft in der 12stündigen Schicht bilden 4 Röster, 1 Meister und 3 Arbeiter für den

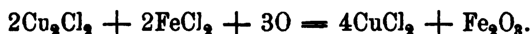
1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 29.
2) Chemztg. 1893 S. 466.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 518.
4) Annal. des mines 1892 S. 285; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 63.

Masutofen. Die mittlere Zusammensetzung des Steines ist: 23 Cu, 30 Fe, 31 S, Spur Zn, und der Schlacke: 50 $SiO_2$, 25 Fe, 2,3 Zn, 0,25 Cu, 3,00 $Al_2O_3$, CaO u. s. w. Die Ofenarbeit ist sehr leicht und ökonomisch; sie wird bei hinreichendem Masut- und Naphtavorrath die Schachtöfen ganz verdrängen. Diese besitzen eine trapezoidale Form mit Vorherd, und verbreiten zumeist die Stückerze, indem man dem Rösterz so viel Roherz zusetzt, dass man einen Stein mit 25 Proc. Cu erhält. Man setzt täglich 10 bis 15 Tonnen Erz mit 1 Tonne Eisenstein und 3 bis 5 Tonnen Schlacken durch und braucht für 1000 Kilogrm. Beschickung 150 Kilogrm. Holzkohlen. Die Schlacken enthalten durchschnittlich 31,4 $SiO_2$, 41,9 Fe und 0,24 bis 0,26 Cu. Sie sind also sehr arm und das Eisen wird stärker beseitigt wie im Masutofen. Der Concentrationsstein erhält in den Kilns 3 bis 4 Feuer oder 7 bis 8 in Haufen, und wird dann im Schachtofen auf Schwarzkupfer mit 92 Proc. Cu, auf Dünnstein mit 50 bis 52 Proc. Cu und auf sehr wenig Stein mit 25 Proc. Cu verschmolzen. Die hierbei fallende Schlacke enthält 30 bis 35 $SiO_2$, 43 bis 48 Fe, 4Zn und 0,75 bis 1,0 Cu. — Das Raffiniren des Schwarz- und Cementkupfers erfolgt im Masut-Spleissofen, der ebenso geht wie der grosse Erzmasutofen; die Charge von 2 Tonnen Schwarzkupfer wird in 6 Stunden durchgesetzt und braucht 300 Kilogrm. Masut; die Schlacke hält etwa 30 Proc. Cu und man giesst in kleine Kupferformen. Alles in Allem kosten 1000 Kilogrm. Garkupfer 360 Rubel.

Das Hüttenwerk Kalakent arbeitet elektrolytisch. 20 Tonnen etwa 4proc. Erze werden in 12 Stunden durch den Carrbrecher zerkleinert und im Gerstenhöfer geröstet; dann kommen sie in vier asphaltirte Holzkästen von 5 Tonnen Inhalt und werden mit Wasser ununterbrochen gewaschen, wobei das beim Rösten entstandene Kupfersulfat sich auflöst. In vier ähnlichen Kästen klärt man die Lösung; dieselben enthalten schon gewaschene Erze, denen dabei jede Kupferspur entzogen wird. Dann säuert man schwach an und elektrolysirt in asphaltirten Kästen. Die Anoden bilden Schwarzkupferplatten und die Kathoden sehr dünne reine Kupferbleche; die Kästen stehen stufenförmig übereinander und man benutzt die Lösung bis zur vollständigen Entkupferung. Die elektrische Maschine von Siemens-Halske besitzt 400 Amp. und 20 Volt und wird von einer 30pferdigen Maschine betrieben. 1890 wurden 81 Tonnen Kupfer elektrolytisch gewonnen. Anfangs hat man Holzkohlenanoden versucht, was jedoch misslang, weil wahrscheinlich die Polarisation zu stark war, was den Nutzeffect des Stromes sehr verkleinert.

Eisenfreie Kupferchlorürlaugen für die Elektrolyse erhält man nach C. Höpfner (D. R. P. Nr. 67 925) durch Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden oder deren Carbonaten, worauf der entstandene Niederschlag, etwa durch Filtration, von der klaren Flüssigkeit getrennt, letztere angesäuert und mit Hülfe von Sauerstoff oxydirt wird, oder aber durch Behandeln der neutralen eisenhaltigen Lauge mit Sauer-

stoff oder Luft oder mit Kupferoxychlorür; hierbei fällt Eisenoxyd aus und die äquivalente Menge Kupferchlorür wird in Kupferchlorid übergeführt:



$$2Cu_2Cl_2 + 2FeCl_2 + 3O = 4CuCl_2 + Fe_2O_3.$$

Ferrosiliciumanoden. Nach C. Höpfner (D. R. P. Nr. 68 748) kann die Kohlensubstanz elektrolytischer Anoden ganz oder theilweise durch Ferrosilicium ersetzt werden, welches in jede beliebige Form gegossen werden kann, gute Leitungsfähigkeit besitzt, billig ist und dabei grosse Dauerhaftigkeit gegenüber chemischen Lösungsmitteln aufweist. Die Anoden kann man durch Giessen, Schneiden oder durch Elektrolyse herstellen; in letzterem Falle genügt es, die Oberflächen anderer leitender Stoffe, z. B. Kohlen, Eisen, damit zu überziehen. Verwendung soll das Ferrosilicium als Anoden bei der Elektrolyse von Halogen- oder Sauerstoffsalzen der schweren und leichten Metalle oder Metallradicale, insonderheit bei der directen elektrolytischen Kupferextraction, bei der Elektrolyse von Säuren und Alkalien, von Chlorkalium, Chlornatrium, bei der Elektrolyse von Cyanverbindungen, organischen Substanzen u. s. f., überhaupt überall da finden, wo bisher die galvanischen Kohlen oder das Platin gebraucht wurden.

Zur Elektrolyse von Kupfererzen und Legirungen schlagen A. Dietzel[1]) (D. R. P. Nr. 68 990) und W. Borchers[2]) Apparate vor[3]).

Für die elektrolytische Herstellung von Kupfer, Silber, Zink und Zinn empfiehlt P. H. Bertrand (Engl. P. 1892. Nr. 3120) den Zusatz von o-, m- und p-phenolschwefliger Säure.

Elektrische Kupferraffinirung nach Thofehrn bespricht C. A. Hering[4]). Die Bäder (Fig. 57, 58 u. 59 S. 304) sind aus Beton oder aus Holz hergestellt. Die Sohle wird aus solider Betonschicht derart hergestellt, dass dieselbe von je zwei Reihen Bäder eine Neigung zu einer mittleren Rinne hat, damit alle Flüssigkeit, welche aus undichten Stellen der Bäder oder der Laugenzuführungen abgeht, in diese Rinne gelangt, die die Flüssigkeit zu einem Sammelkasten führt. Zum Schutze gegen Corrosion wird der Beton mit Theer überstrichen, ebenso wird alles verwendete Holz in Theer gekocht, um es haltbarer zu machen. Auch werden die Holzkästen mit 1,75 Millim. starkem Bleiblech ausgeschlagen und dicht verlöthet. — Die Dynamos sind construirt auf Grund einer Normalproduktion von 1 Grm. auf 1 Amp. auf 1 Stunde und 1 Bad, so dass also bei 100 Bädern und einer Gesammtproduktion von 2400 Kilogrm. in 24 Stunden jedes Bad 1 Kilogrm. in der Stunde liefert, wozu also ein Strom von 1000 Amp. erforderlich ist. Die theoretische Leistung der Dynamos muss natürlich um so viel grösser angenommen werden,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *436.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. *270.
3) Marchese's Verfahren in Casarza ist als unvortheilhaft wieder aufgegeben.
4) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893; gef. einges. Sonderabdruck.

als die Differenz mit der praktischen Leistung beträgt. Thofehrn rechnet, dass beim Uebergange von einem Bade zum anderen 0,15 Volt und in den Leitungen 5 Proc. der elektrischen Energie verloren gehen, und zwar bei einer Verarbeitung von 2400 Kilogrm. im Tage; bei kleineren Anlagen steigen und bei grösseren Anlagen fallen die Verluste. Die Leitungen sind für einen Verlust von 5 Proc. berechnet, sind aber

Fig. 57.

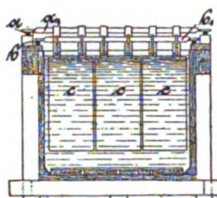
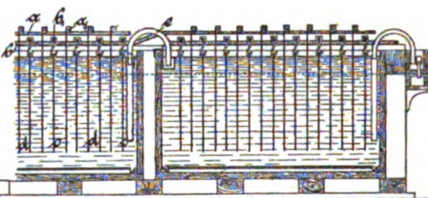


Fig. 58.



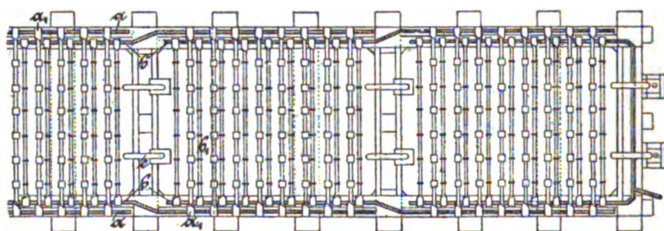


Fig. 59.

die Maschinen sehr entfernt vom Arbeitsraume, dann muss man bis 8 Proc. Verlust anschlagen. Der Querschnitt der Kabels soll von der Art sein, dass jeder Quadratmillimeter 1 Amp. aufnimmt, dagegen haben die auf beiden Seiten der Bäder laufenden Leitungen nur den halben Querschnitt von dem der Kabel. Auf den Behältern sind die Leitungen in vier Strängen angebracht, und zwar liegen zwei Längsstränge nach aussen etwas höher als die beiden nach innen, damit die Transversalleitungen, welche die Anoden tragen, auf den inneren, und die, welche die Kathoden tragen, auf den äusseren Leitungen auflagern. Die Leitungen, welche in dem einen Bade den Strom zu den Anoden *c* führen, leiten den Strom in dem nächsten Bade zu den Kathoden *d*, so dass also die äusseren höher gelegten Leitungen bei dem einen Bade zu den tiefer gelegten inneren Leitungen bei dem nächsten Bade führen. Auf diese Weise ist eine Löthung oder sonstige feste Verbindung der Leitung erspart. Die Transversalleitungen, welche die Elektroden tragen, sind aus Eisen, das oben durch dünne Kupferbänder bedeckt ist. Diese Bänder sind unter den Auflagefüssen umgefaltet, um den Contact von Kupfer auf Kupfer zu bewirken. — Die aus den Bädern abfliessende Lauge wird in einem unten liegenden Sammelkasten aufgefangen und aus diesem in einen höher über den Bädern gelegenen Kasten gehoben,

von wo aus die Lauge wieder zu dem ersten Bade einer Bäderreihe abfliesst. Aus einem Bade zum anderen läuft die Lauge durch zwei Heber *e*, welche dieselbe tief absaugen und auf die Oberfläche des nächsten Bades fliessen lässt. Die Bäder sind stufenförmig untereinander gestellt, doch nur in einer Höhendifferenz von 20 Millim., welche vollständig genügt, um eine gute Circulation der Lauge zu bewerkstelligen. Aus dem letzten Bade geht die Lauge in einen Kanal, der zum unteren Sammelkasten führt. *a* bezeichnet die äusseren, *b* die inneren Längsleitungen, $a_1$ und $b_1$ die Querleitungen. Damit die Heber nicht versagen, münden dieselben in vorgesetzte Bleibecher, so dass ein beständiger Flüssigkeitsabschluss stattfindet. Man rechnet für eine Produktion von 1000 Kilogrm. Kupfer in 24 Stunden, dass man stündlich 10 Kubikm. Flüssigkeit zu heben hat. — Die Reinigung der Lauge wird dadurch erzielt, dass man durch den von den Hebeapparaten in den oberen Sammelkästen ausfliessenden Laugenstrom Luft durchbläst, nur muss die Lauge, um eine oxydirende Wirkung der Luft zu bewirken, auf mindestens 35° erwärmt werden. Die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd ist nur nach dieser Erwärmung eine vollständige und dieses ist, wie die Oxyde anderer Metalle in der Lauge unlöslich. Man hat nun dafür Sorge zu tragen, dass die Sammelkasten und Laugenableitungskanäle genügend gross sind, damit sich die unlöslichen Oxyde gut ablagern und nicht mehr in die Bäder zurückgelangen können. — Für den guten Gang der Elektrolyse ist es sehr wichtig, dass man eine gleichartige Qualität von Kupfer diesem Processe unterwirft. Es ist daher sehr anzuempfehlen, dass man alles Rohkupfer in einem Flammofen bis zur möglichsten Reinheit raffinirt, man hat nur nicht nöthig, das Kupfer dicht und zäh zu polen, im Gegentheil ist es für die Elektrolyse recht werthvoll, das Kupfer nur bis zur Hochgare zu treiben. Das Rohkupfer wird im Flammofen also nur von den hauptsächlichsten Unreinheiten, wie Eisen, Schwefel, Arsen und Antimon möglichst sorgfältig befreit, aber hiernach stark sauerstoffhaltig gemacht und als solches in Platten gegossen. Das Kupfer fliesst aus dem Ofen über eine Rinne in die auf einem fahrbaren Untergestelle aufgelagerten Gussformen. Dieser Formenwagen wird durch eine Haspelvorrichtung vor dem Stiche so vorbeigezogen, dass der Kupferstrom, sobald eine Form gefüllt ist, sogleich in die nächste Form läuft. Thofehrn giesst die Platten in schmaler Form mit Aufhängelappen nicht wie sonst üblich, in breiten Platten mit Lagerarmen an den Seiten, um eine bessere Circulation der Flüssigkeit zu bewerkstelligen, sowie auch um zu verhindern, dass Unreinigkeiten von den Anoden zu den Kathoden übergeführt werden, auch glaubt er dadurch weniger Metall im Stock zu haben, sowie weniger rückgängiges Kupfer zu erhalten. Dass man das Kupfer in hochoxydirtem Zustande absticht und so elektrolysirt, hat seinen guten Grund, indem der Sauerstoff die Auflösungsfähigkeit erhöht und ganz besonders zur Oxydation noch im Kupfer vorhandener Unreinigkeiten beiträgt, so dass diese als Oxyde niedergeschlagen werden und sich nicht an der Kathode abscheiden

können. Da bei arsen- und antimonhaltigem Kupfer Arsen und Antimon im hochgaren Kupfer als arsensaures und antimonsaures Kupferoxydul vorhanden sind, so wird angenommen, dass selbst bei starkem Strome Arsen und Antimon in den Niederschlag gehen und nicht an der Kathode abgelagert werden, da diese Salze unter obwaltenden Umständen schwer zerlegt werden. — Thofehrn wandte einen Strom von 50 Amp. und für grosse Arbeiten sogar einen von 60 Amp. an. Für zweckmässig in gewöhnlichen Fällen rechnet man 50 Amp. auf 1 Quadratm. Kathodenfläche, jedoch unter der Voraussetzung, dass sonst alle Bedingungen sorgfältig erfüllt werden, namentlich das Kupfer gut vorraffinirt und der Elektrolyt gut gereinigt wird. — Für die Verarbeitung von Schwarzkupfer mit 92 bis 98 Proc. Kupfer und bei einer Stromstärke von 30 Amp. soll der Elektrolyt bestehen aus:

150 Th. Kupfersulfat,
50 „ Schwefelsäure und
800 „ Wasser.

Wendet man 50 Amp. an, so setzt man den Elektrolyt zusammen aus:

200 Th. Kupfersulfat,
55 „ Schwefelsäure und
745 „ Wasser.

Endlich für Bessemerkupfer von 98 bis 99 Proc. Kupfergehalt kann der Elektrolyt bei Anwendung von 60 Amp. bestehen aus:

250 Th. Kupfersulfat,
60 „ Schwefelsäure und
690 „ Wasser.

Die Darstellung des Kupfersulfates nimmt man bei den elektrolytischen Anstalten am besten in einer der bekannten Weisen vor. Entnimmt man den Vitriol aus dem Handel, so elektrolysirt man eine Lösung desselben so lange, bis man auf eine der obigen Zusammensetzung gelangt ist, d. i. also unter Abscheidung von Kupfer aus dem Vitriol und Bildung von freier Schwefelsäure. — Ein Theil der Arbeiter ist ausschliesslich mit Ladung und Entladung der Bäder beschäftigt. Ein zu entleerendes Bad wird aus der Circulation ausgeschaltet; die Lauge lässt man in den Sammelkasten abfliessen und beginnt nun zuerst damit die fertigen Kupferplatten auszuheben. Diese werden in einem Wasserkasten gut abgespült und dann in das Magazin geschafft. Von den Anodenplatten werden die noch nicht genügend aufgezehrten Platten in andere Bäder mit dort bereits abgebrauchten ausgetauscht, dagegen die abgebrauchten Reste der Anoden durch Wasser gereinigt zur Umschmelzung aufbewahrt. Dieses rückgängige Kupfer beträgt ungefähr 8 bis 10 Proc. des vorgelaufenen. Der Behälter wird nun gut gereinigt, der Schlamm auf besondere Filter gebracht und dann anderweitig verwerthet. Danach wird der Behälter wieder beladen mit Kathoden- und Anodenplatten, die Contacte gut gereinigt, der Elektrolyt zulaufen gelassen und nun erst das Bad in den elektrischen Strom wieder eingeschaltet, so dass die Arbeit von Neuem beginnt. Für eine Produktion von 400 bis 500 Tonnen

Kupfer im Jahre genügen für diese Arbeit 2 Mann, welche im Stande sind, ohne Sonntagsarbeit in 3 Monaten 120 Behälter vollständig zu entladen und von Neuem zu beladen. Bei normalem Gange ist die Arbeit recht einfach, nur die Inbetriebsetzung der ganzen Anlage hat seine Schwierigkeiten, da man z. B. nicht mit einem Male 120 Bäder in Betrieb bringen kann, denn diese würden dann gleichzeitig ungefähr fertig und müssten ebenso gleichzeitig wieder besetzt werden. Das geht natürlich nicht und daher muss man die Bäder nach und nach in Betrieb bringen, und damit dies immerhin noch etwas rascher gehe, wendet man Anoden von sehr verschiedener Dicke an und besetzt sonach die einzelnen Bäder mit je gleichwiegenden Anoden, so dass sie also zu ungleichen Zeiten fertig werden; auch kann man im Anfange mehrere Bäder zur Herstellung des Elektrolytes aus Kupfervitriol verwenden. Da es nun sehr schwierig ist, von Anfang an sogleich ein fehlerfreies elektrolytisches Kupfer herzustellen, so empfiehlt es sich, alles Kupfer selbst mit kleineren Fehlern zur Operation zurückzugeben und nicht in den Handel zu bringen, um die Kupfermarke nicht von vornherein zu discreditiren. — Die Rückstände von der Elektrolyse des Kupfers sind sehr verschieden in Art und Menge. Es können dieselben Schwefel, Eisen, Blei, Arsen, Silber, Gold u. a. enthalten, natürlich enthalten dieselben auch viel Kupfer, und zwar etwa 25 Proc. Unter Umständen verschmilzt man diese Rückstände wieder auf Kupfer, welches man in besonderen Behältern elektrolysirt, oder man verarbeitet sie derart, dass die anderen vorherrschenden Metalle gewonnen werden.

Gestehungskosten. Nimmt man eine Anlage an, in der man 120 Bäder hat und damit jährlich 750 bis 1000 Tonnen elektrolytisches Kupfer produciren will, so ist zunächst die Masse des festliegenden Kupfers zu ermitteln, und zwar in den Anoden hat man bei:

| | |
|---|---|
| 0,60 | Meter Länge einer Platte, |
| 0,60 | „ Breite „ „ |
| 0,02 | „ Dicke „ „ |
| 60,00 | Kilogrm. Gewicht einer Platte, |
| 120,00 | „ „ „ Anode. |
| 13 | Stück Anoden in einem Bade geben |
| 1560 | „ „ „ allen 120 Bädern mit |
| 187,2 | Tonnen Gewicht aller Anoden. |
| 1,50 | Quadratmeter Oberfläche einer Anode, |
| 19,50 | „ „ der Anoden in einem Behälter. |

Das Gewicht der Anoden wird nun durch die angegossenen Arme auf etwa 190 Tonnen vermehrt.

Die Kathoden haben:

| | |
|---|---|
| 0,60 | Meter Länge eines Blattes, |
| 0,20 | „ Breite „ „ |
| 0,0002 | „ Dicke „ „ |
| 184 | Grm. Gewicht „ „ |
| 6 | Stück Blätter auf 1 Kathode, |
| 14 | Kathoden in einem Behälter, |
| 10080 | Stück Blätter, |
| 1855 | Kilogrm. Gewicht aller Kathoden, |
| 0,216 | Quadratmeter Oberfläche eines Blattes, |
| 2180 | „ „ aller Kathoden. |

Die Bänder, welche die Kathoden tragen, vermehren das Gewicht ungefähr um 10 Proc., so dass man das Gesammtgewicht der Kathoden auf 2 Tonnen annehmen kann.

Bei Anwendung von 50 Amp. auf 1 Quadratmeter Kathodenoberfläche würde ein Strom von 1090 Amp. erforderlich sein, wofür praktischer Weise 1000 Amp. in Rechnung kommen. Dieser Strom schlägt für Stunde und Bad 1 Kilogrm. elektrolytisches Kupfer nieder, d. i. 2880 Kilogrm. in 24 Stunden und 120 Bäder. Die Praxis wird hierfür im Mittel 2500 Kilogrm. ergeben.

Wird 900 Tonnen elektrolytisches Kupfer ausgebracht, so kostet 1 Tonne = 98 Francs Darstellungskosten. Diese Summe setzt sich zusammen aus:

| | | |
|---|---|---|
| 12,78 | Francs | Anodengiesserei, |
| 7,28 | „ | Kathodendarstellung, |
| 6,67 | „ | Bedienung der Bäder, |
| 13,34 | „ | Betriebskraft, |
| 11,11 | „ | allgemeine Betriebskosten, |
| 1,25 | „ | Zinsen für das Terrain, |
| 9,11 | „ | „ „ die Bauten, |
| 14,25 | „ | „ „ das Kupfer in den Bädern, |
| 7,50 | „ | „ „ den Rothkupferstock, |
| 1,58 | „ | „ „ die sonstige Einrichtung, |
| 13,13 | „ | Amortisationen, |
| 98,00 | Francs | Darstellungskosten w. o. |

Es muss nun wohl verstanden sein, dass in dieser Summe die Raffinationskosten im Flammofen inbegriffen sind. Diese Kosten sind nach Thofehrn sehr hoch, jedenfalls liessen sich dieselben bei guter Ofeneinrichtung um Vieles erniedrigen. Rechnet man diese Anodengiesserei ab, so verbleibt für die reine elektrolytische Arbeit 75,22 Francs = 60,2 Mark für 1 Tonne Kupfer.

Da nun wohl kein Kupfer elektrolytisch verarbeitet wird, welches nicht einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Edelmetallen enthält, so wird durch die Gewinnung dieser Metalle der elektrolytische Process wenigstens theilweise gedeckt, in den meisten Fällen aber entsteht hierbei ein sehr namhafter Gewinn.

Ein anderer bedeutender Gewinn, der durch die Elektrolyse erzielt wird, ergibt sich dadurch, dass das elektrolytische Kupfer, wenn es fehlerfrei dargestellt wird, immerhin um etwas höher bezahlt wird, als gewöhnliches Raffinadkupfer, da ein so reines Kupfer wegen der hohen elektrischen Leitungsfähigkeit zu elektrischen Anlagen bevorzugt wird und ebenso für andere Zwecke, wo es darauf ankommt, die feinste Qualität Kupfer zu verwenden, gebraucht wird, so zur Fabrikation von leonischen Waaren und für andere vergoldete oder versilberte Gegenstände.

Der Process Thofehrn ist eingeführt:

1) auf dem Werke zu Pont-de-Chéruy (Isère), M. Grammont gehörig;

2) auf dem Werke zu Eguilles (Vaucluse), der „Société des cuivres de France“ gehörig;

3) auf dem Werke von Richard, Radisson & Comp.

Augenblicklich mögen vielleicht über 50 Werke existiren, die das Kupfer auf elektrolytischem Wege darstellen, welche alle erst im letzten Decennium errichtet worden sind. Die Werke, welche die Elektrolyse eingeführt haben, sind nach Hering folgende:

In Deutschland.

1) Königl. und Herzogl. Hütte zu Oker am Harz.
2) Norddeutsche Affinerie in Hamburg.
3) Mansfelder Gewerkschaft in Eisleben.
4) Stadtberger Hütte in Niedermalsberg.
5) Königshütte in Oberschlesien.
6) Kaiser & Comp. in Berlin-Moabit.
7) C. Heckmann in Berlin (frühere Versuchsanstalt jetzt aufgegeben).

chreiber in Burbach.
erhütte zu Kunst bei Struthütten.
nens & Halske in Berlin, Martinikenfelde.
ngesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkhüttenbetrieb in Aachen.

In Oesterreich-Ungarn.

erliche Hütte in Brixlegg, Tirol.
owitzer Eisenwerksgewerkschaft in Witkowitz, Mähren.
nshütte bei Iglo, Oberungarn.
ınd: 2.
and: 2.
n: 1.
reich: 4.
amerika: 15.
ı: 1.

lektrolytischen Gewinnung von Kupfer will n (D. R. P. Nr. 66 185) Oxalsäure zusetzen.

rolytische Herstellung von Kupferröhren. Elmore's n p. (D. R. P. Nr. 65 808 u. 67 947) macht weitere Vorschläge.

erschlackenfabrikation. Nach Klette[1]) haben er Kupferschieferschlacken folgende Zusammensetzung:

| | a | b | c | d |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . | 47,63 | 48,47 | 46,39 | 46,81 |
| $Al_2O_3$ . . . | 14,83 | 17,00 | 16,53 | 17,64 |
| CaO . . . . | 18,35 | 23,19 | 21,51 | 19,82 |
| MgO . . . . | 6,73 | 2,22 | 0,85 | 3,68 |
| FeO . . . . | 4,73 | 4,64 | 2,77 | 7,21 |
| MnO . . . . | 0,70 | 0,33 | 0,74 | 0,83 |
| $Cu_2O$ . . . . | 0,29 | 0,28 | 0,30 | 0,33 |
| PbO . . . . | 0,23 | 0,12 | Spur | 0,07 |
| ZnO . . . . | 1,17 | 0,69 | 0,93 | 2,06 |

rughütte; b von Kochhütte; c von Eckardthütte; d von Kupfer-

chlacken sind hinsichtlich der Zusammensetzung, des spec. ,4 bis 2,8) und der Eigenschaft, beim langsamen Erkalten us einer spröden in eine sehr harte Masse (Temperschlacke) , dem Glase ähnlich. Diese harte getemperte Schlacke eignet ch zu Strassenbaumaterial für Beschotterung und Unterbau, aubaren Pflastersteinen, nicht aber zu Bausteinen, weil Mörtel naftet.

erraffiniren. Nach W. Stahl[2]) nimmt das Gasabsorp- en des feurigflüssigen Kupfers mit dessen Reinheit, sowie mit tur bis zu einem gewissen Grade aufwärts zu. Es ist unter htspunkten und unter Mitberücksichtigung der als Rotations- lekulare Bewegung vorhandenen Wärme, sowie des part. Gas- nehmen, dass auch der Sauerstoff in den höheren Flammofen- n vom feurigflüssigen Kupfer absorbirt wird und erst beim Temperatur in eine Verbindung nach festen Verhältnissen

- u. hüttenm. Ztg. 1892 S. 501.
- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 19.

übergehen kann. — Raffinirt man arsen-, antimon- und bleifreie Kupfersortimente mittels des gewöhnlichen Raffinirverfahrens, so beobachtet man während der Zähpolperiode, dass die Dichtigkeit des Kupfers infolge der Gasabsorption wieder abnimmt, noch ehe der Sauerstoffgehalt desselben auf die minimale Grenze (0,03 bis 0,05 Proc.) zurückgeführt ist, durch die ein hoher Zähigkeitsgrad des Kupfers charakterisirt wäre. Ist die Reduction bis dahin erfolgt, so hat das Kupfer meistens so viel von den sog. Polgasen absorbirt, dass es einen deutlich erkennbaren porösen Bruch zeigt, nach dem Giessen in den Formen steigt und für die mechanische Verarbeitung kaum noch geeignet ist. Rührt man solchen überpolten Kupferbädern zulässige Mengen von Phosphor, Blei, Antimon und Arsen ein (Phosphor bei Abwesenheit von Wismuth und Blei zu 0,1 Proc.; Blei, Arsen und Antimon etwa zu 0,2 Proc. der Kupfermenge) und sorgt man für eine innige Vermengung der Massentheilchen, so geht das poröse Kupfer rasch in ein dichtes und zähes Produkt über, welches jeder mechanischen Bearbeitung unterzogen werden kann. Unterwirft man blei-, arsen- und antimonhaltige Kupfer dem gewöhnlichen Raffinirverfahren, so nimmt während der Zähpolperiode die Dichtigkeit des Kupfers nicht ab. Man kann diese Periode eine gewisse Zeit über den Eintritt der Hammergare hinaus andauern lassen, die Dichtigkeit und Zähigkeit des Kupfers ändern sich nicht; erst dann, wenn die genannten Beimengungen aus dem Kupferbade hinlänglich entfernt sind, machen sich die Erscheinungen der Gasabsorption und die damit verbundenen nachtheiligen Folgen bemerkbar. Es scheint, als wenn die aus dem Metallbade austretenden Dämpfe der genannten Beimengungen im Sinne des Polverfahrens die eingeschlossenen Gase verdrängen und eine weitere Gasabsorption unmöglich machen. — Probestückchen aus verschiedenen Raffinadkupfern hergestellt und unter dem Mikroskop beobachtet, lassen erkennen, dass die phosphor-, blei-, arsen- und antimonhaltigen Sorten eine andersartige Verbindung der Massentheilchen und ein dichteres Gefüge besitzen, als die auf gewöhnliche Weise hergestellten reineren Sortimente.

Kupferverunreinigungen. Nach Versuchen von R. Austen[1]) beträgt die Zerreissfestigkeit (in Pfund auf 1 Quadratzoll = 0,068 k/qc) und die proc. Ausdehnung:

Reines Kupfer, gehämmert, gewalzt und ausgeglüht:

| Temperatur ° | Festigkeit | Ausdehnung |
|---|---|---|
| 11 | 30170 | 37 Proc. |
| 15 | 29600 | 27 |
| 100 | 30920 | 30 |
| 102 | 28450 | 30 |
| 151 | 30090 | 23 |
| 218 | 29020 | 25 |
| 249 | 28240 | 37 |
| 325 | 25340 | 21 |
| 379 | 21070 | 20 |
| 401 | 20990 | 15 |
| 470 | 21730 | — |

1) Alloys Research Committee of the Inst. of Mechanical Engin., 2. Bericht.

nit 0,2 Proc. Arsen. Stäbe, gehämmert, gewalzt und ausgeglüht:

| Temperatur ° | Festigkeit | Ausdehnung |
|---|---|---|
| 18 | 30 150 | 30 Proc. |
| 101 | 30 880 | 30 |
| 144 | 30 960 | 21 |
| 249 | 28 730 | 30 |

nit 0,5 Proc. Arsen, bearbeitet und ausgeglüht:

| Temperatur ° | Festigkeit | Ausdehnung |
|---|---|---|
| 18 | 33 420 | 37 Proc. |
| 100 | 30 920 | 30 |
| 170 | 29 150 | 35 |
| 258 | 30 030 | 23 |
| 340 | 27 030 | — |
| 446 | 20 000 | 13 |

nit 0,1 Proc. Wismuth, als Gussstück geprüft:

| Temperatur ° | Festigkeit | Ausdehnung |
|---|---|---|
| 15 | 18 020 | 20 Proc. |
| 101 | 11 510 | 15 |
| 162 | 5 620 | 12 |
| 199 | 3 860 | 0 |
| 274 | 4 970 | 0 |
| 292 | 4 770 | 0 |

heorie der Umsetzungen bei der englischen
peit sucht E. Nickel[1]) graphisch darzustellen.

estimmung der fremden Metalle in Handels-
verden nach W. Hampe[2]) 25 Grm. Kupfer in einem
erglase mit einem Gemisch von 200 Kubikcentim. Wasser,
ntim. reiner concentrirter Schwefelsäure und 45 bis 46 Kubik-
tersäure von 1,21 spec. Gew. übergossen. Die Menge der
so berechnet, dass sie nur wenig mehr (1,5 bis 2,5 Kubik-
rägt, als die Oxydation der 25 Grm. Kupfer nach der
$Cu + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 4H_2O + 2NO$ er-
der Schwefelsäure dagegen ist ein erheblicher Ueberschuss
damit bei der später stattfindenden Verdünnung auf 2 Liter
idung von basischen Wismuth- und Antimonsalzen nicht
ann. Das bedeckte Becherglas wird warm gestellt. Ist
verschwunden, so setzt man zu der Lösung noch etwa
ntim. Wasser, um ein Auskrystallisiren von Vitriol beim
vermeiden. In den meisten Fällen ist die Lösung völlig
nn das Kupfer Blei oder die von Säuren unzersetzbaren
les Kupferoxyduls, bez. Wismuthoxyds enthält, erscheint
it trübe. Der aus Bleisulfat und jenen Salzen bestehende
uss dann abfiltrirt und für sich untersucht werden. Die
re Lösung bez. das Filtrat erwärmt man mässig (auf etwa
et einen raschen Strom von schwefliger Säure hindurch.
rt zunächst die unzersetzt hinterbliebene Salpetersäure.

[1] hrift f. physikal. Chemie 11 S. 266.
[2] ztg. 1893 S. 1692.

Da deren Menge nur gering ist, so erfordert ihre Zerstörung auch nur kurze Zeit (etwa 30 Minuten). In der Kälte oder nahe der Siedehitze dauert die Reduction länger. Sobald keine rothen Dämpfe mehr entweichen, ist alle Salpetersäure verschwunden. Man setzt das Einleiten von schwefliger Säure fort, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Sie trübt sich jetzt durch ausgefälltes metallisches Silber, wenn dieses im Kupfer enthalten war. Wird eine Silberbestimmung nicht beabsichtigt, so spült man Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen Zweiliterkolben und verfährt damit, wie unten näher beschrieben ist. Will man das Silber bestimmen, so lässt sich dies nicht durch einfaches Abfiltriren und Auswägen des entstandenen Niederschlags bewerkstelligen, weil die Fällung selbst dann keine vollständige ist, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit warm stellt, nochmals mit schwefliger Säure sättigt und aufkocht. Das Filtrat von dem auf diese Weise abgeschiedenen Silber gibt mit einem Tropfen Salzsäure bei längerem Stehen noch eine leichte Trübung von Chlorsilber. Um nicht zwei Filtrationen nöthig zu haben, versetzt man die Flüssigkeit nach dem Abdunsten der meisten schwefligen Säure mit 1 bis 2 Tropfen Salzsäure und filtrirt nach 24 Stunden in einen Zweiliterkolben durch ein kleines Filter. Letzteres bringt man mit dem darauf befindlichen Gemenge von Silber und Chlorsilber in ein Schälchen und behandelt bei guter Bedeckung desselben mit rauchender Salpetersäure. Nachdem das Papier zerstört ist, verdampft man die Salpetersäure fast vollständig, nimmt mit Wasser auf und fällt mit etwas Salzsäure. Das Chlorsilber wird abfiltrirt und gewogen. Mehrere auf diese Weise ausgeführte Silberbestimmungen zeigten gute Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der trockenen Probe. — Die entweder direct, ohne Rücksicht auf das Silber, oder nach Abscheidung des letzteren in die Zweiliterflasche gebrachte Flüssigkeit wird jetzt in der Kälte zur Fällung des Kupfers mit reinem Rhodankalium versetzt, während man einen raschen Strom schwefliger Säure hindurch leitet. Das Rhodankalium darf nicht im Ueberschuss angewendet werden, lieber kann man ein wenig Kupfer in Lösung lassen, da dieses die weitere Analyse nicht erschwert. Man bedient sich zur Fällung einer Rhodankaliumlösung bekannten Gehalts. Ihre Stärke nimmt man zweckmässig so, dass etwa 500 Kubikcentim. der Lösung 25 Grm. Kupfer zu fällen vermögen, und bestimmt den Gehalt durch Titration mit Silberlösung. Die Lösung wird allmählich in der berechneten Menge der Kupferlösung zugesetzt. Man unterbricht das Einleiten von schwefliger Säure erst, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht. Nunmehr wird das Einleitungsrohr entfernt, in den Zweiliterkolben abgespült und dieser bis zur Marke aufgefüllt. Man giesst den Inhalt der Zweiliterflasche in ein trockenes Becherglas und bewirkt eine völlige Mischung durch wiederholtes Umgiessen. Dann lässt man den Niederschlag sich ein wenig absetzen und filtrirt nun durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Von dem Filtrat misst man ein bestimmtes Volumen (1800 Kubikcentim.) ab, verdunstet

daraus die schweflige Säure und fällt dann mit Schwefelwasserstoff unter Beobachtung der bei Gegenwart von Arsen gebotenen Vorsichtsmaassregeln. Die Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe erfolgt nach bekannten Methoden und braucht deshalb nicht weiter erläutert zu werden. Gleiches gilt von der Bestimmung des Eisens, Nickels u. s. w. Nur sei erwähnt, dass es zweckmässig ist, vor der Fällung mit Ammoniak und Schwefelammonium aus dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage erst den grossen Ueberschuss an freier Schwefelsäure durch Abdampfen zu entfernen. Für die Berechnung der Analyse muss man das Volumen kennen, welches das Kupferrhodanür in der Zweiliterflasche einnimmt. Vier Bestimmungen ergaben das spec. Gewicht desselben zu 3,029; 2,971; 2,986; 3,011; im Mittel = 2,999. Mithin hat das Kupferrhodanür ein Molecularvolum von 242,28 : 2,999 = 80,787. Es nimmt also das Rhodanür von 25 Grm. Kupfer einen Raum ein von 15,983 Kubikcentim. Somit beträgt das Volumen der Flüssigkeit in dem Zweiliterkolben 2000—15,983 = 1 984,017 Kubikcentim. Wird das abgemessene und zur Analyse verwendete Flüssigkeitsquantum mit A bezeichnet, so entspricht demselben ein Kupferquantum von $\frac{25\,A}{1\,984{,}017}$ Grm. Oder wurden in A Kubikcentim. Flüssigkeit gefunden a Grm. Arsen, $a_1$ Grm. Antimon u. s. w., so enthält die Einwage 25 Grm. Kupfer an Arsen $\frac{1\,984{,}017\,a}{A}$ Grm., an Antimon $\frac{1\,984{,}017\,a_1}{A}$ Grm. u. s. w.

Elektrolytische Bestimmung von Kupfer und anderen Metallen nach Fr. Rüdorff[1]), A. Classen[2]) und E. F. Smith[3]).

Elektrolyse von Kupfersulfat. F. Oettel[4]) kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Bei der Elektrolyse von Kupfervitriollösungen mit unlöslichen Anoden hat man stets geringere Ausbeute, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht. Diese Verluste betragen bei Verwendung von Bleianoden einige Procent, bei Verwendung von Platinanoden können sie 20 Proc. und darüber erreichen. 2. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Bildung einer sauerstoffreichen Verbindung, wahrscheinlich Ueberschwefelsäure, welche stetig an der Kathode wieder reducirt wird und so Stromverlust bewirkt. 3. Die Stromverluste lassen sich beseitigen, wenn man dem Elektrolyt einen leicht oxydirbaren Körper zufügt, z. B. Alkohol. 4. Das gebräuchliche Kupfervoltameter mit neutraler, nahezu gesättigter Kupfervitriollösung liefert genaue Resultate bei Stromdichten von 1,5 bis 0,3 Amp. auf 1 Quadratdecim. Unter dieser

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 451.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 116.
3) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 128, 183, 252; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 304, 351, 701, 761.
4) Chemztg. 1893 S. 578.

Grenze fallen die Resultate zu hoch aus, weil das abgeschiedene Kupfer oxydulhaltig ist. 5. Ein Kupfervoltameter, beschickt mit einer Lösung von 15 Grm. Kupfervitriol, 5 Grm. Schwefelsäure, 5 Grm. Alkohol, 100 Grm. Wasser, liefert bei Stromdichten von 0,06 bis 1,5 Amp. auf 1 Quadratdecim. Kathodenoberfläche völlig genaue Resultate, welche mit dem Silbervoltameter übereinstimmen, und eignet sich für alle wissenschaftlichen und technischen Strommessungen. Die von diesem Voltameter absorbirte Spannung ist etwa halb so gross als bei Verwendung neutraler Kupferlösung.

Bei Bestimmung des Kupfers als Sulfür ist nach R. Wegscheider[1]) Erhitzen im Wasserstoffstrom zur gelinden Rothglut vorzuschreiben. Im Schwefelwasserstoffstrom ist reines Kupfersulfür nicht zu erhalten.

Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe. S. C. Schmucker[2]) trennt Kupfer von Arsen, Antimon und Zinn nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak. Auch Wismuth und Quecksilber können von Arsen, Antimon und Zinn in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden werden.

## Blei.

Entstehung der Blei-, Zink- und Eisenerzlagerstätten in Oberschlesien bespricht H. Höfer[3]), — V. Tomaszewsky[4]) die Blei- und Silbergruben von Kara-Tschai im Kaukasus.

Schurfbau auf silberhaltigen Bleiglanz in Welka bei Mühlhausen in Böhmen beschreibt Th. Sternberger[5]). — Entstehung von Blei- und Zinklagerstätten im Kalkstein bespricht F. Posepny[6]).

Röstverfahren für sulfidische Erze von L. Bemelmans (D. R. P. Nr. 69 033). Der empfohlene Ofen hat z. B. 12 über einander angeordnete Retorten, welche abwechselnd mittels Durchbrechungen der Sohlen an den Enden unter einander verbunden und in welchen die aufrechtstehenden Abstreicher in bekannter Weise angeordnet sind, so dass der in die oberste Retorte zuerst eingeführte Schwefelkies, nachdem er eine entsprechende Zeit in derselben verweilt hat, durch den Abstreicher in die zunächst tiefer liegende übergeführt werden kann u. s. w., bis er in die letzte bez. unterste Retorte anlangt, wo die nunmehr fertiggerösteten Erze durch eine verschliessbare Oeffnung abgeführt werden[7]).

1) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 315.
2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 5 S. 199.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 79.
4) Rev. univers. 20 Nr. 3; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 74.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 408.
6) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 351.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *458.

Der ringförmige Ofen zum Erzrösten von R. Pearce (D. R. P. Nr. 70 807) besteht aus einer äusseren und einer inneren Ringwand, zwischen welchen sich der Herd befindet, und einem den Herd überdeckenden Gewölbe, wobei die innere Wand einen fortlaufenden wagrechten, oberhalb des Herdes angeordneten, durch ein Schild zu verdeckenden Schlitz besitzt, durch welchen sich rotirende Rührarme mit Rührern in den Ofen hinein erstrecken.

Der Röstofen von Blake[1]) besteht aus einer kreisförmigen terrassenartigen Tafel *a* (Fig. 60 und 61), welche 5 Meter im Durchmesser hat und sich langsam dreht. Er ist mit einer Lage feuerfester Steine bedeckt, und das Ganze wird von gusseisernen Kugeln *b* getragen, die in einer kreisförmigen ausgehöhlten Bahn laufen. Die Terrassen eines Ofens sind etwa 0,5 Meter breit, mit Ausnahme der obersten, die etwa 1 Meter breit ist. Diese empfängt das Erz von dem Trockenraume *i* durch einen in der Decke des Ofens befindlichen Trichter *c*. Pflüge oder Krählen sind im Gewölbe des Ofens befestigt, und zwar über jeder Terrasse zwei, die in einer Linie rechtwinklig zu der Herdfläche stehen. Diese Pflüge, die unter einen Winkel von 45° gestellt sind, wenden das Erz in einer Reihenfolge von Furchen dadurch, dass sich der Herd dreht, indem sie das Erz beständig von der Mitte nach aussen bewegen, und zwar wird es zuerst nach dem Rande der obersten Terrasse gebracht, von wo es auf die nächste fällt und in den Bereich des nächsten Pfluges kommt. Durch diesen wird das Erz nach einmaligem Umdrehen des Herdes wieder in eine Furche gebracht, so dass es in den Bereich des nächsten Pfluges kommt, durch

Fig. 60.

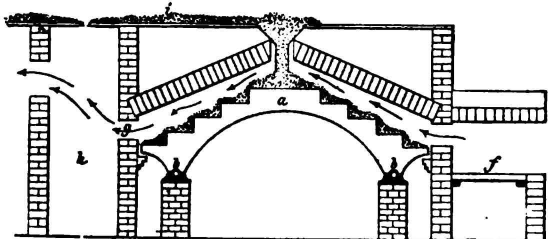
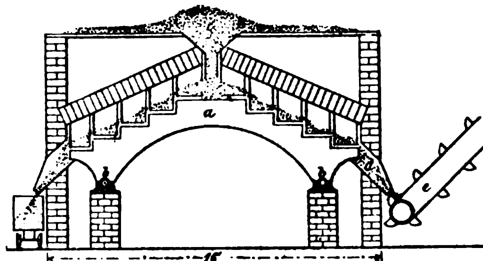



Fig. 61.




1) Transact. Amer. Inst. Min. Engin. Febr. 1893; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 414.

welchen es auf die nächste Terrasse geworfen wird u. s. f. Von der letzten kommt es in eine Rinne *d*, aus der es in ein Paternosterwerk *e* oder in einen eisernen Wagen fällt. Die Pflüge sind so gestellt, dass das Erz, nachdem es von dem einen umgewendet ist, so lange in Ruhe bleibt, bis der Herd eine Umdrehung gemacht hat, bevor es von dem nächsten Pfluge bearbeitet wird. Man kann es auch so einrichten, dass bei jeder halben Umdrehung das Erz gewendet wird. — In der Regel macht der Herd in der Stunde nicht mehr als 10 Umdrehungen, jedoch kann die Geschwindigkeit geändert werden, wenn es die Temperatur des Ofens oder die Korngrösse des Erzes erfordern. — Der Feuerungsraum *f* befindet sich dem Fuchse *g* gegenüber, welcher den Rauch in die Flugstaubkammer *h* führt. Als Brennstoff verwendet man am besten Holz oder Petroleum und lässt die Flamme über den Herd frei hinstreichen, während man zu gleicher Zeit eine hinreichende Menge heisser Luft in den Ofen bringt, wodurch die Schwefeldämpfe schnell verbrennen. — Die Vortheile des Röstens bei niedriger Temperatur treten dann besonders hervor, wenn man Kiese mit Blende und Bleiglanz zusammen röstet. Man kann die Kiese vollkommen abrösten, ohne dass die Blende verändert wird oder der Bleiglanz schmilzt. Es ist hierzu nur eine dunkele Rothglut erforderlich, die man bei Tageslicht nicht sieht. Es kommen dabei Bleiglanzkörner aus dem Ofen, deren Spaltungsflächen kaum ihren Glanz verloren haben. Dasselbe ist mit der Blende der Fall, obgleich man dieselbe in dem Ofen auch abrösten kann, wenn man die Hitze steigert und mehr Zeit verwendet. Zum Erhitzen der reinen Luft gebraucht man Siemens'sche Regeneratoren, welche in der gewöhnlichen Form von gitterförmigen Ziegeln in zwei Kammern aufgebaut werden. Die Thüren, welche die erhitzte Luft in den Ofen führen, liegen in gleicher Höhe mit der Schürthür des Feuerungsraumes, sind aber von demselben unabhängig und in gewissen Entfernungen im Halbkreise um den Ofen angebracht.

Schlackenreinigung. C. A. Hering[1]) macht auf die Wichtigkeit der Schlackenreinigung aufmerksam. Nachtheilig wirkt u. a. ein Zinkgehalt der Schlacken. So werden die Freiberger Hüttenprocesse durch den hohen Zinkgehalt der Erze sehr benachtheiligt, indem es dort kaum möglich ist, eine Schlacke unter 1,5 Proc. Blei zu erzeugen. Die nachstehenden Analysen einer Schlacke der Halsbrückner Hütte bei Freiberg (I) und einer solchen der Braubacher Hütte (II) zeigen ganz wesentliche Unterschiede. Bei I sind viel weniger alkalische Erden vorhanden als bei II, dagegen ist der Zinkgehalt bei I viel höher. Diese beiden Umstände erklären, warum bei I der Metallgehalt an auszubringenden Metallen viel höher ist, als bei II. Der Silbergehalt bei I ist viel höher als bei II, weil in Folge des viel höheren Bleigehaltes der Beschickung bei II eine weit grössere Aufnahme an Edelmetall stattfinden konnte, die Absorption der Edelmetalle durch den viel dichteren Blei-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 239.

n musste daher eine vollständigere sein. Auch bei den rocessen ist eine erdenreichere Beschickung günstiger, als here; so finden wir, dass die Mansfelder Rohschlacke, s das Massenverhältniss von Rohstein zu Rohschlacke n sehr ungünstiges ist, doch nur einen Kupfergehalt ),3 Proc. enthält und dieser Gehalt scheint auch zum l daher zu rühren, dass aus den zugeschlagenen Conlacken das kieselsaure Kupferoxydul ungenügend reduist, was bei dieser Beschickung grosse Schwierigkeiten

des siebenförmigen Rundschachtofens (Pilzofen).

| | I. auf Halsbrückner Hütte | | II. auf Braubacher Hütte | |
|---|---|---|---|---|
| . . . . . . . . | 31,15 | 34,33 | 27,85 | 30,18 |
| . . . . . . . . | 3,18 | | 2,33 | |
| . . . . . . . . | 6,45 | | 13,90 | |
| . . . . . . . . | 1,06 | 11,09 | 3,18 | 17,93 |
| . . . . . . . . | 3,58 | | 0,85 | |
| . . . . . . . . | 41,31 | 43,41 | 39,03 | 43,77 |
| . . . . . . . . | 2,10 | | 4,74 | |
| . . . . . . . . | 7,85 | | 4,35 | |
| . . . . . . . . | 1,47 | 1,63 | 0,29 | 0,42 |
| . . . . . . . . | 0,16 | | 0,13 | |
| . . . . . . . . | 1,86 | | 2,72 | |
| Summe | 100,17 | | 99,37 | |
| quivalenter Sauer- . . . . . . . . | 0,93 | | 1,25 | |
| | 99,24 | | 98,12 | |
| 1 Tonne . . . | 25 Grm. | | 10 Grm. | |

Schmelzungen fielen an:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| . . . . . . . . | etwa 91,0 Proc. | 81,0 Proc. |
| . . . . . . . . | „ 7,5 „ | 18,0 „ |
| . . . . . . . . | „ 1,5 „ | 1,0 „ |
| | 100,0 Proc. | 100,0 Proc. |

thun, wie wichtig die Schlackenreinigung ist, wird ange- Mansfelder Gewerkschaft trotz ihrer sehr armen Schlacken 00 000 Tonnen betragender Schlackenproduction mit durch- 25 Proc. Cu doch 1250 Tonnen Kupfer im Werthe von rk über die Halde stürzt. Würde die Arbeit dort einmal r Controle geführt und eine Schlacke producirt, die nur pfer mehr enthielte, so würde der Verlust gleich um sich steigern. Die Freiberger Hütten stürzen jährlich 000 Tonnen Schlacken über die Halde. Angenommen,

dass die Schlacken nur 1 Proc. Blei, 0,15 Proc. Kupfer und 15 Grm. Silber in 1 Tonne enthielten, so beträgt doch der Metallwerth in den Schlacken 215 000 Mark. Es ist also von grosser Wichtigkeit, dass die Hüttenwerke ihre vollste Aufmerksamkeit der Schlackenreinigung zuwenden. Vor Allem muss darauf gesehen werden, 1. dass aller Schlackenüberfluss vermieden wird, 2. dass die Processe möglichst eingeschränkt werden, um eben weniger Schlacken zu produciren, 3. dass für schwer reducirbare Stoffe hohe Oefen angewendet werden, 4. dass man eine möglichst erdige Schlacke erzielt, 5. dass bei der Schmelzung genügende und entsprechende Zuschläge gegeben werden, und 6. dass genügende Vorkehrungen vorhanden sind zur Separation der metallischen Theile von der Schlacke innerhalb und ausserhalb des Ofens.

Krystallisirte Schlacken von der Bleihütte in Kaltwasser bei Raibl untersuchte P. Heberdey[1]). Das untersuchte Röstgut stammt vom Verrösten zinkhaltiger Bleischliche, welche in Folge der fremden Beimengungen für den Röstreactionsprocess in den Flammöfen ungeeignet sind. Dieselben halten 9 bis 10 Proc. Zink. In dem Röstkuchen bilden sich mitunter Drusenräume, welche mit krystallisirten Silicaten erfüllt sind. Das Röstgut, welches gleichsam das Muttergestein für die Krystalle bildet, ist von grauer Farbe und zeigt den Uebergang von mikrokrystallinischer zur holokrystallinischen Structur. Die Krystalle selbst sind bis zu 1 Centim. lange Nadeln, welche radialfaserig, büschelförmig einander durchquerend angeordnet sind. Ihre Farbe ist grau ins Gelbgrüne. Die Analyse ergab: $SiO_2$ 7,52, PbO 59,15, ZnO 6,77, FeO 3,62, CaO 1,86, MgO 0,55, Pb 16,17, S 2,5, Kohle etwa 1,0. Daraus wurde folgende empirische Formel berechnet:



$$22PbS + Pb_{76}Zn_{22}Fe_{14}Ca_{10}Mg_4Si_{38}O_{202}.$$

Zur chemischen Untersuchung des krystallisirten Röstgutes wurden blos ausgesuchte Krystalle verwendet. Die quantitative Analyse ergab: $SiO_2$ 16,62 Proc., PbO 61,5 Proc., ZnO 18,26 Proc., MgO 1,99 Proc., FeO 1,69 Proc., CaO Spuren. Es verhalten sich hiernach die Basen zur Kieselsäure $RO:SiO_2 = 0,2772:0,5731 = 1:2,07$. Die Krystalle stellen mithin ein Orthosilicat von der Formel $PbZnSiO_4$ dar, und erscheinen als ein Bleizinkchrysolith mit geringem Eisen- und Magnesiagehalt: $Pb_{10}Zn_7Mg_2FeSi_{10}O_4$. Nach vorgenommener Messung der Winkel der Krystalle und Bestimmung des Brechungsexponenten dürfte das trimetrische System vorliegen.

Krystallisirte Schlacke von der Röstreductionsarbeit. Das untersuchte Stück hatte eine tiefschwarze Farbe und zeigte in den Drusenräumen zahlreiche lichtbraune Krystalle, die mehr oder weniger radial um je einen Punkt angeordnet sind. Die derbe Grundmasse wie auch die Krystalle bestehen aus:

1) Zeitschrift f. Krystallogr. 21 Heft 1.

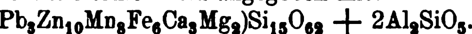
nasse:

| | | |
|---|---|---|
| Kohle . . . . | 1,8 | in $HNO_3$ unlöslich |
| $SiO_2$ . . . . . | 25,9 | |
| FeO . . . . . | 5,26 | |
| PbO . . . . . | 13,84 | |
| ZnO . . . . . | 19,11 | |
| MnO . . . . . | 11,44 | |
| FeO . . . . . | 9,12 | |
| $Al_2O_3$ . . . . . | 6,96 | |
| CaO . . . . . | 3,81 | |
| MgO . . . . . | 1,77 | |
| | 98,71 | |

Constitutionsformel dieser Schlacke bestimmen zu können, enge der Eisenverbindung, welche wegen ihrer Unzersetz- Säuren als ein Metasilicat angesprochen werden muss, von igentlichen Bleischlacke in Abrechnung gebracht. Darnach e Gruppirung:

| Unlöslicher Theil | | | Löslicher Theil | |
|---|---|---|---|---|
| 1,8 | $SiO_2$ . . | 4,38 | $SiO_2$ . . . | 21,54 |
| | FeO . . | 5,26 | $Al_2O_3$ . . . | 6,96 |
| | | | PbO . . . | 13,84 |
| | | | ZnO . . . | 19,11 |
| | | | MnO . . . | 11,44 |
| | | | FeO . . . | 9,12 |
| | | | CaO . . . | 3,81 |
| | | | MgO . . . | 1,47 |

itutionsformel wird angegeben mit:



$Pb_3Zn_{10}Mn_8Fe_6Ca_3Mg_2)Si_{15}O_{62} + 2Al_2SiO_5$.

lenförmigen, braunen Krystalle:

| | | |
|---|---|---|
| Kohle . . . . | 1,12 | in $HNO_3$ unlöslich |
| $SiO_2$ . . . . . | 24,51 | |
| FeO . . . . . | 4,98 | |
| PbO . . . . . | 6,94 | |
| ZnO . . . . . | 33,42 | |
| FeO . . . . . | 13,04 | |
| $Al_2O_3$ . . . . . | 10,25 | |
| MnO . . . . . | 3,50 | |
| MgO . . . . . | 1,70 | |
| | 99,46 | |

h hier das in Säure unlösliche Eisensilicat in Abzug ge- lt man folgende Procentzahlen der Analyse:

| Unlöslicher Theil | | | Löslicher Theil | |
|---|---|---|---|---|
| 1,12 | $SiO_2$ . . | 4,15 | $SiO_2$ . . . | 20,36 |
| | FeO . . | 4,98 | $Al_2O_3$ . . . | 10,25 |
| | | | PbO . . . | 6,94 |
| | | | ZnO . . . | 33,42 |
| | | | FeO . . . | 13,04 |
| | | | MnO . . . | 3,50 |
| | | | MgO . . . | 1,70 |

Es wurde versucht, die sich auf Grund dieser Analysenzahl ergebende Formel auf den Typus des Meliliths zurückzuführen, wodurch man die Formel erhielt:



$$(Pb_2Zn_{20}Fe_9Mn_2Mg_2)Si_{12}O_{59} + 5Al_2SiO_5.$$

Bleiofenschlacke enthielt nach J. H. L. Voigt[1]) nadelförmige Krystalle von Appatit. Hochofenschlacke enthielt Olivin und Wollastonit, Bessemerschlacken Fagalith Rhodonit ähnliche Krystalle. Basische Schlacken enthielten tetragonale Krystalle der Melithgruppe vom aluminiumreichsten Gehlenit zu einem aluminiumfreien Kalksilicat, Akermanit. Die dazwischen stehenden Glieder bilden eine isomorphe Reihe von der allgemeinen Zusammensetzung n Gehlenit + m Akermanit. Ihre tetragonalen Krystalle bilden gedrungene Deuteroprismen (100) mit der Basis (001); schmal ist immer das Protoprisma (110). Akermanit ist immer tafelig, aber frei auskrystallisirt in Drusenräumen. Alle sind stets optisch einachsig mit schwacher Doppelbrechung. — Spinelle bilden sich in Schmelzmassen, welche basisch sind und einen hohen Gehalt von $Al_2O_3$ neben (MgFeMn)O enthalten; sie sind immer in scharf ausgebildeten Octaëdern vorhanden. Solche basischen Schlacken, welche an CaMgO reich sind, sind sehr häufig schwefelhaltig; es findet sich der Schwefelgehalt gebunden an CaMn und Zn immer in guten Globuliten, Longuliten, Margariten. Die von MnS sind intensiv grün, die von ZnS intensiv gelb und die von FeS immer metallglänzend.

Betriebsergebnisse der Blei- und Silbergrube der Brocken Hill Prop. Comp. bespricht C. A. Hering[2]).

Berechnung von Beschickungen für in Schachtofen zu verschmelzende Bleierze von H. O. Hofmann[3]).

Bleihütten. Nach J. B. Hannay[4]) ist die für den Flammofenprocess angenommene Zersetzung



$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$

nicht richtig, vielmehr bildet sich eine flüchtige Verbindung $PbS_2O_2$, welche dann weitere Zersetzungen eingeht. Die Bleiabscheidung erfolgt durch Zerfall von Bleisubsulfid in Blei und Bleisulfid, begleitet von schneller Oxydation unter Bildung von Oxysulfid, PbS . PbO.

Fortschritte in englischen Bleihütten. Das Flammofenschmelzen ist mehrfach durch Schachtofenschmelzen in Pilzöfen ersetzt, namentlich bei Blei, Silber und Kupfer enthaltenden Erzen; die Steine werden im Flammofen concentrirt. Zur Entsilberung des Werkbleies dienen der alte Pattinsonprocess (Anwendung des Bleies besonders für Bleiweissfabrikation und der Krystalle nach Umwandlung in Platten für secundäre Batterien), der Parkes'sche Zinkprocess und eine

---

1) Zeitschrift f. Krystallogr. 20 S. 116.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 411.
3) H. O. Hofmann: Metallurgy of lead (New-York 1893); vgl. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 229.
4) Chemic. News 67 S. 291.

beider; der Pattinsonprocess ist zu mühevoll und verläuft
Zur Entsilberung des Zinkschaumes sind mehrere Methoden
ng, eine derselben besteht im Schmelzen des verflüssigten
it Glätte und Abtreiben des Reichbleies. Zur Reinigung des
on Parkesiren dient ein oxydirendes Erhitzen im Flammofen
dampfen im Eisenkessel. Der Bessemerprocess ist vor-
ür Bleiglanz und Werkblei, aber noch nicht in Anwendung [1]).
ener Hütten nach Merbach [2]).
ochemie der Röstreductionsarbeit bei der Blei-
on E. Nickel [3]).
estimmung von Blei und Erzen fällt F. C. Knight [4])
e und titrirt das Bleioxalat mit Permanganat.
leibestimmung in Erzen kocht man nach Schulz
) die Probe mit Salpetersäure und Schwefelsäure, reducirt
t mit Aluminiumblech und wiegt das Blei als Metall.

## Silber.

andtschaft der Metalle zum Schwefel, bez.
n's Reactionen, nach welchen z. B.:



$$CuS + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + Ag_2S$$

Smith [6]).
industrie der Republik Honduras. Nach Ritter [7])
ilber vorzugsweise als Schwefelsilber, eingesprengt in Quarz
ht mit Sulfiden der verschiedensten unedlen Metalle vor.
der Abscheidung des Silbers aus den Erzen, welche gegen-
gsweise dort angewendet werden, sind der Patioprocess, der
ss und die Chlorröstung, verbunden mit Pfannen- oder
mation. Des Patioprocesses bedienen sich die einheimischen
ternehmer, weil derselbe am einfachsten ausführbar ist. Der
ss wird mit Vorliebe von den nordamerikanischen Unter-
gewendet. Derselbe erfordert allerdings Maschinerie, aber
bskosten und es lassen sich grosse Mengen Erze rasch ver-
ls Triebkraft dient in der Regel Wasserkraft. Dieser Pro-
endbar für Erze, in denen Chlorsilber oder Schwefelsilber
g mit wenig Sulfiden unedler Metalle vorkommt. Er vermag
nicht alles Silber dem Erze zu entziehen, sondern ein Theil
rbleibt in den Schwefelmetallen. Dieselben werden von der

Ausstellungsbericht für Chicago; Iron 1893 Nr. 1061.
ergs Berg- und Hüttenwesen (Freiberg, Craz & Gerlach) 1893
hrift f. angew. Chemie 1893 S. 389.
chrift f. physikal. Chemie 11, Sonderabdr.
. Anal. Chem. 1892 S. 613; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 200.
. Mining Journ. 53 Nr. 25; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 473.
. Soc. Chem. Industr. 1892 S. 869.
chrift f. angew. Chemie 1893 S. 98.

Gangart durch Verwaschen auf Planherden getrennt, mit Kochsalz geröstet und wiederum amalgamirt. Enthält das Erz einen hohen Procentsatz von Sulfiden unedler Metalle neben Silbersulfid, so wird dasselbe mit Salz in Freiberger Oefen oder in rotirenden Röstöfen geröstet und hierauf in Pfannen oder Fässern amalgamirt.

Die Silbergewinnung nach dem Russel'schen Verfahren wird gelobt [1]).

Silbergewinnung in Mexico bespricht L. C. Janse [2]). Der Patioprocess, bei welchem die Erze nach dem Zerkleinern im Freien ausgebreitet und verarbeitet werden, wurde von Bartolomeo de Medina, einem Bergmann in Pachuca, erfunden, i. J. 1550 bekannt und in kurzer Zeit in ganz Mexico angewandt, ist also schon über 300 Jahre alt. Es beruht auf der Einwirkung der Chloride des Kupfers sowohl wie des Quecksilbers auf Silber, Schwefelsilber und die Verbindungen des Silbers mit Antimon und Arsen, auf der Einwirkung des Quecksilbers auf Chlorsilber und der Einwirkung von Kochsalzlauge auf Chlorsilber. Das gebildete Chlorsilber wird durch das Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür zersetzt und das Silber vom Quecksilber aufgenommen; das gebildete Silberamalgam wird ausgewaschen und schliesslich das Quecksilber durch Filtration und Destillation vom Silber geschieden. Dieses Verfahren ist besonders für die mexicanischen Erze brauchbar, so dass es jetzt, also nach 300 Jahren, noch allgemein und fast unverändert Anwendung findet. Am besten eignet sich zur Amalgamation das Chlorsilber und alle Arten der Silberglanze und Rothgültigerze. Die Erze müssen auf das Feinste zermahlen werden (Korngrösse ungefähr 0,007 Millim.), wobei ganz besondere Sorgfalt aufzuwenden ist, denn direct von dieser Operation sind die Betriebsresultate abhängig. Das Zermahlen geschieht noch heute allgemein mittels Mühlen („arrastres"), bestehend aus einem kreisförmigen Troge bis 3,5 Meter Durchmesser mit einem aus Basaltsteinen zusammengesetzten Boden, auf welchem vier Steine je bis 400 Kilogrm. Gewicht bewegt werden, die durch ihre Schwere das Erz zu der gewünschten Feinheit zermahlen; die Achse ist mit wagrechten hölzernen Stangen versehen, an welchen die rundgehenden Steine mittels Ketten befestigt sind. Die Achse wird von Pferden oder Maulthieren oder auch durch mittels Wasserrad betriebene Räder gedreht. Die Mühlen verarbeiten etwa 150 Kilogrm. Erze täglich; anfangs setzt man wenig Wasser zu; so wie das Zermahlen fortschreitet, wird mehr Wasser erforderlich, damit sich die gröberen Erztheile senken und häufiger unter die Mahlsteine kommen. Während früher die Mühlen

---

1) W. G. Lamb: Amalgamation at the Ontario Mill compared with the Russell Process at the Marsac Mill and Comparison with Smelting. Park City, Utah 1892. — C. A. Hoyt: the Russell Process at the Blue Bird Mill, Butte, Montana. Comparison with the Patera or old Leaching Process. 1893. — R. F. Letts: the Russell Process at Yedras, Mexico. Comparison with the Patera or old Leaching Process; Livixiation of old Taitings. 1893.

2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 114 u. 235.

ze zu Schlamm mahlten, sind später öfters Pochwerke in
gekommen, welche in der Zerkleinerung der Erze vorarbeiten;
e Kollergänge, dort chilenische Mühlen genannt. Die neun
rke zeigten eine verschiedene Verwendung der fünf ge-
arate. Abgesehen von den Fällen, wo Mühlen aufgestellt
en die Kollergänge, deren Läufer von ungefähr 1,5 Meter
mit 80 Millim. starken Stahlringen versehen sind, in den
n den fertigen Schlamm zur Amalgamation; auch die Poch-
sich zur Lieferung des fertigen Schlammes bewährt, aller-
jenigen, welche die richtigen Constructionsverhältnisse be-
gen wird oft sehr gesündigt. Die Frage, welcher der beiden
n Zerkleinerungsapparate die feinste Zerkleinerung liefert,
dentlich beantwortet. Als ein Nachtheil der Kollergänge
net, dass, durch die starke Abnutzung der Stahlringe der
Masse vieles Eisen beigemischt wird, was auf die Amalga-
neilig wirkt. — Nach Beendigung des Mahlens wird wieder
etzt, um einen leichteren Transport nach dem Amalgamirhof
r Schlamm wird zu einem Haufen von 250 bis 300 Millim.
, welcher ungefähr 60 000 Kilogrm. Erz enthält. Von dem
a" genannt, wird eine Probe genommen, welche auf den
geprüft wird, und ergibt sich daraus, wie viel Salz, Magistral
ber beizumischen ist. Nach genügender Verdampfung des
zuerst Salz zugesetzt, der Haufen umgeschaufelt und zur
ung werden Pferde oder Maulthiere in der Masse herum-
eres heisst einen „repaso" geben. Für jeden Haufen werden
12 bis 20 Thiere gebraucht; man hat diese Arbeit durch
rbeit zu ersetzen versucht, z. B. durch drehende Schaufeln,
s, keine mechanische Einrichtung hat sich bewährt. Zwei
imischung des Salzes wird Magistral (gerösteter kupferkies-
efelkies) zugesetzt, dessen Menge nach der Jahreszeit und
peratur der Luft sowohl als auch nach der eigenen Be-
variirt. Nach dem Magistralzusatz wird die Masse um-
d wieder ein „repaso" gegeben. Die Masse wird dann mit
geebnet zur Incorporation (Zusetzen von Quecksilber); das
wird hierzu in leinene Tücher gegossen und durch diese in
Regen möglichst gleichmässig über den ganzen Haufen
e „torta" wird wieder durcheinander geknetet und dies im
ufe der Amalgamation ein um den anderen Tag 6 bis
g wiederholt. Täglich werden nun Proben genommen, was
ministrator" der Hacienda selbst mit der grössten Sorgfalt
; die Farbe und Beschaffenheit des Amalgams wird jedes-
obachtet, bis man annimmt, dass alles Silber von dem
ufgenommen ist; der Process ist alsdann beendet. Die
nun aus 60 000 Th. Erz, 3500 Salz, 1800 Magistral und
ber; zum Flüssigmachen des Amalgams werden noch 7 Th.
uf 2000 Th. Erz zugesetzt, was durch die spätere Waschung

bedingt wird. Die Masse gelangt nun in Theilen in mit Wasser gefüllte Waschbottiche, 3 oder 4 hintereinander aufgestellt; das Amalgam wird durch Herumtreten von Arbeitern oder durch mittels Thier- oder Wasserkraft runddrehende Quirle zusammengebracht. Vor jeder neuen Charge wird das Wasser mit dem amalgamfreien Schlamm zur Hälfte abgelassen; dann wird von Neuem chargirt und neues Wasser zugegeben. Die obere Lage des niedergeschlagenen Amalgams ist stark mit Schlamm vermischt, man reinigt es daher in einem Wasserbehälter und trägt darauf sämmtliches Amalgam in die Quecksilberkammer („azogueria"), wo es in einem mit glatt bearbeiteten Wänden versehenen Waschbecken zusammengeschüttet wird. — Zur weiteren Reinigung des Amalgams setzt man so viel Quecksilber zu, dass jenes völlig tropfbar flüssig wird; hierauf rührt man unter Zugabe von wenig Wasser das Amalgam stetig um, bis es eine spiegelnde Oberfläche zeigt; dann schöpft man es in einen kegelförmigen Sack von einer Art Segeltuch, wodurch das überschüssige Quecksilber rasch abfiltrirt. Das in dem Filtersacke zurückbleibende Amalgam wird auf einem Tische ausgeleert und in Formen gepresst, welche einen Kreisausschnitt bilden; 6 bis 8 dieser Formen zusammen bilden eine kreisrunde Scheibe. Mehrere solche Scheiben aufeinander gelegt stellen einen Cylinder von Amalgam dar, welcher auf das Gestell des Destillationsapparates aufgebaut wird. Ueber diesem Cylinder stellt man die eiserne Glocke auf, welche von einem innen mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Mantel umgeben ist. Die Verbrennungsgase eines daneben stehenden Ofens werden zwischen die eiserne Glocke und den äusseren Mantel geführt; die Quecksilberdämpfe steigen in den Untersatz des Apparates herab, um welchen in einem Kanale Wasser fliesst, und condensiren hier wieder zu metallischem Quecksilber; dieses fliesst in einen Behälter ab. Früher mauerte man den äusseren Mantel mit ungebrannten Ziegelsteinen aus und legte in den ringförmigen Zwischenraum brennende Holzkohle. — Das Silber bleibt in der Form der Amalgamkuchen zurück und ist von ausserordentlicher Feinheit; es wird in Barren von ungefähr 32 Kilogrm. gegossen und in dieser Form an die Münzen abgeliefert. Das gewonnene Silber enthält meist Gold; zur Ausscheidung des letzteren wird das Silber mit Schwefelsäure behandelt. Durch Kupferplatten scheidet man das Silber wieder aus der Lösung aus. Die Amalgamirwerke, deren Betrieb nach dem Patioprocess erfolgte, arbeiteten mit 24 bis 42 Arrastres, eines indessen besass nur Kollergänge, deren 12 nebeneinander aufgestellt waren. Es fanden darin gegen 500 Maulthiere und 120 Pferde Verwendung. Die ersteren kommen in Wegfall, sobald der Betrieb der Mühlen u. s. w. mittels Wasser- oder Dampfkraft erfolgt. Das grossartigste Werk für den Patioprocess in der ganzen Welt soll die Hacienda Nueva in Zacatecas sein, welche 900 Tonnen Erz wöchentlich verarbeitet. Die Betriebsvorrichtungen bestehen in 314 Arrastres, 12 Stempelpochwerken, den erforderlichen Magistralöfen, Wasch- und Destillirapparaten und Stallungen für 1500 Maulthiere.

Der Freiberger- oder Fassprocess, welcher in Mexico

zur Anwendung kommt und seit Ende des vorigen Jahr-
kannt ist, besteht darin, dass die Erze wie beim Patioprocess
und darauf mit Salz zur Bildung von Chlorsilber geröstet
ches stetig in drehenden Fässern durch Eisen zersetzt wird;
dende Silber findet Aufnahme durch das ebenfalls in den
befindende Quecksilber, während sich das freigewordene
dem Eisen zu Eisenchlorür verbindet. Um die nothwendige
leinerung der Erze zu erzielen, ist es nöthig, dass dieselbe
von Wasser geschieht; letzteres muss indess wieder ent-
en, bevor zur Röstung geschritten werden kann; hierauf
n die Masse durch einfaches Ausbreiten im Freien; um das
nöglichst zu beschleunigen, wendet man bisweilen Trocken-
aus einem schrägliegenden, innen mit feuerfesten Steinen
en, etwa 6 Meter langen und 1 Meter im Durchmesser halten-
r bestehen; dieser ist auf halber Länge mit einem Zahn-
hen, mittels welches dem Cylinder eine drehende Bewegung
rd. Die Masse kommt in halb feuchtem Zustande in den
en Theil des Cylinders; an dem niedrig liegenden Theile
ird Holz gebrannt, von dem aus die Verbrennungsgase durch
r aufsteigen; durch die rotirende Bewegung des Cylinders
e fortwährend in Bewegung und fällt zu gleicher Zeit immer
ie an der unteren Mündung trocken herausfällt; bevor eine
rbeitung stattfindet, werden die trocknen Stücke der Masse
en zermahlen. Hiernach werden die gemahlenen Erze in die
Oefen gebracht, wo sie unter Zusatz von 10 Proc. Kochsalz
alsdann auf einem über den Fässern gelegenen Boden ge-
en, von wo sie durch Trichter in die Fässer gelangen. Diese
s einem gusseisernen Cylinder mit auf halber Länge an-
Oeffnung, welche mit Holz umkleidet und wagrecht drehbar
d; sie werden mittels Zahnrädern getrieben und sind mit
versehen, welche dadurch geschieht, dass das Lager nahe
einen Ende angebrachten Zahnrade um die Zahntiefe zurück-
wird. Um der Masse eine möglichst grosse Eisenoberfläche
werden noch einige Eisenkugeln in die Fässer gethan. Die
Fässer besteht aus 150 Kilogrm. Wasser, 500 Kilogrm.
0 Kilogrm. Eisenkugeln; die Fässer machen 15 Umdrehungen
te. Nach 2stündigem Drehen werden 250 Kilogrm. Queck-
etzt, nach etwa weiteren 12 Stunden die Fässer mit Wasser
noch 2 Stunden hindurch langsam gedreht. Das Ganze wird
einen Waschbottich entleert, in welchem Arbeiter durch fort-
Treten das gebildete Amalgam zusammenbringen. Die weitere
des Amalgams geschieht wie beim Patioprocess. Die nach
cesse betriebenen Amalgamirwerke arbeiteten mit 24 Fässern
gten wöchentlich im Mittel 150 Tonnen Erz. — Bei Neu-
on Amalgamirwerken wird in letzter Zeit meist das ameri-
System der Silbergewinnung angewandt. Die ameri-

kanischen Fabriken, welche für den hier in Frage kommenden Export nach Mexico arbeiten, sind darauf eingerichtet, dass sie nicht nur die Betriebsmaschinen und Dampfkessel liefern, sondern auch sämmtliche Apparate, welche zur Silbergewinnung nöthig sind, als: Steinbrecher, Pochwerke, Apparate zur Concentration der gemahlenen Erze u. s. w. Von den letzteren Apparaten ist zu erwähnen die „Vrye's Vänner“, bestehend aus einem Gestell mit einem etwa 2 Meter breiten Tuche ohne Ende, welches letztere bei langsamer Fortbewegung eine stetige schnelle Querbewegung erhält; diese Apparate scheinen sich sehr gut zu bewähren. Die Amalgamation geht in Bottichen vor sich, welche oben von kleinerem Durchmesser als unten, mit einer Rührvorrichtung versehen sind. Wie bei dem Patioprocess werden auch mit den feingemahlenen oder gestossenen Erzen Salz, Magistral und Quecksilber zugesetzt; in die Bottiche leitet man noch den Auspuffdampf der Maschine und erzielt dadurch eine Beschleunigung des ganzen Vorganges. Von diesem Gesichtspunkte aus würde es hier also besser sein, eine Betriebsmaschine ohne Condensation zu verwenden, als eine solche mit Condensation, obwohl man infolge der hohen Kohlenpreise sonst eher zur Beschaffung der letzteren hinneigen würde. Der Umstand aber, dass viele Ortschaften, wo die Dampfmaschinen in Anwendung kommen, über 2000 Meter über Meeresspiegel gelegen sind (Guanajuato und Zacatecas ungefähr 2500 Meter, Pachuca ungefähr 2400 Meter, Real del Monte ungefähr 2760 Meter), das Barometer also nur eine 574 bis 555 Millim. hohe Quecksilbersäule zeigt, lässt den Vortheil der Condensationsmaschine nicht so gross erscheinen wie bei dem normalen Barometerstande von 760 Millim. — Das erhaltene Amalgam wird auch hier in derselben Weise hehandelt wie schon erwähnt. — Der Krönhkeprocess, welcher vor ungefähr 20 Jahren vielfach in Peru zur Anwendung kam, wird vereinzelt in Mexico angetroffen. Wie beim Fassprocess sind auch hier drehende Fässer in Gebrauch. Die Entsilberung der geschwefelten und antimonhaltigen Silbererze erfolgt durch Kupferchlorür. Dieses zersetzt sich mit Schwefelsilber in Schwefelkupfer und Silber, was auch hier durch Quecksilber aufgenommen wird. Nach Zusetzung des Kupferchlorürs lässt man die Fässer zwecks einer guten Mischung von Erz und Lösung eine kurze Zeit umgehen. Hierauf setzt man 20 bis 25 Mal so viel Quecksilber als Silber zu (von der Menge des letzteren überzeugt man sich durch Proben) und lässt die Fässer noch 5 Stunden hindurchdrehen. Diese Methode passt nicht für die Erze, welche Kupferkies, Blende oder freies Arsenmetall enthalten, weil dabei der Quecksilberverlust zu bedeutend ist. Die Behandlung des in beschriebener Weise erhaltenen Amalgams ist dieselbe wie bei den früher geschilderten Processen.

Silbergewinnung in Chile bespricht ausführlich A. Gmehling[1]; hier möge nur die Laugung der Silbererze zu Cerro gordo mit-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 471.

den. Die Erze sind quarzige Dürrerze mit durchschnittlich
Silber (10 D. M.) und 0,0001 Proc. Gold. Das Silber tritt
h in Form von Chlor- und Jodsilber auf. Die hervorragend-
ihrenden Mineralien sind: Bleicarbonat, Bleiglanz, Chlorblei
misch der letzten beiden mit Bleisulfat. Ausserdem trifft
auch nur in geringen Mengen, die silberreichen Mineralien
und Percylit. Die Erze lassen sich nicht direct im rohen
ugen; wahrscheinlich sind sie in einer sehr dichten Form
lie nur einer mechanischen Auflockerung, eines Poröswerdens,
n der Laugung weniger Widerstand entgegenzusetzen. Diesen
cht man durch Erhitzen, wobei ein Salzzuschlag die Arbeit
.us diesem Grunde schlugen auch früher gemachte Versuche,
nassem Wege zu chloriren, fehl, denn die Chlorirung ist be-
den, man hat nur die Silberverbindungen durch Feuer aufzu-
sie in eine leicht lösliche Form zu bringen. Diesen Zweck
n ganz gut mittels der rotirenden Röstcylinder. — Die Zu-
ıng des Erzes wechselt; dieselbe schwankte im letzten Se-
ahres 1892 innerhalb folgender Grenzen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| . . . . . . | 0,09 | bis | 0,12 Proc. | (9 bis 12 D. M.) |
| . . . . . . | 0,0001 | „ | 0,00015 | |
| $_2$ . . . . | 75 | „ | 84 | |
| . . . . . . | 3 | „ | 7 | |
| . . . . . . | 0,05 | „ | 0,15 | |
| . . . . . . | 2,5 | „ | 4,5 | |
| $O_3 + Al_2O_3$ . | 4 | „ | 7,5 | |
| . . . . . . | Spur | „ | 0,5 | |
| ) . . . . . | 1,2 | „ | 2,5 | |
| O . . . . | 0,2 | „ | 0,8 | |
| . . . . . . | 0,3 | „ | 0,6 | |
| . . . . . . | 1,5 | „ | 2,6 | |
| . . . . . . | 1 | „ | 2,5 | |
| . . . . . . | 1,2 | „ | 1,8 | |
| ıchtigkeit . . | 0,2 | „ | 0,5 | |

z enthält stets wechselnde Mengen von in Wasser löslichen
Kochsalz, Salpeter, Sulfate von Thonerde, Eisen, Kalk und
In einem bestimmten Falle betrug deren Menge 4,25 Proc.

| | |
|---|---|
| 0,25 Proc. | $Al_2O_3$ mit wenig $Fe_2O_3$ |
| 1,51 | $SO_3$ |
| 1,61 | NaCl |
| 0,36 | CaO |
| 0,11 | MgO |
| 0,41 | $NaNO_3$ aus der Differenz berechnet. |
| Spuren von Ag, Pb u. s. w. | |
| 4,25. | |

des vorhandenen Kochsalzes löst sich ein geringer Theil
enthaltenen Chlorsilbers und Chlorbleies in heissem Wasser
vöhnlich gehen 7 bis 12 Proc. des gesammten Silbergehaltes
Das beste Lösungsmittel für die im rohen Erze enthaltenen

Silberkerate ist eine 10proc. Cyankaliumlösung. Es lösten sich vom Gesammtgehalte des im rohen Erze enthaltenen Silbers folgende Mengen:

| | | |
|---|---|---|
| In heissem Wasser . . . . . . . . . . | | 8,26 Proc. |
| „ heisser concentrirter Kochsalzlauge . . . | | 9,87 |
| „ 1proc. Hyposulfitlösung . . . . | Nach zweistündigem Stehenlassen | 12.23 |
| „ 10proc. Ammoniaklösung . . . | | 43,82 |
| „ 10proc. Cyankaliumlösung . . . | | 75,28 |
| „ 1proc. Hyposulfitlösung und nachherigem Aufguss von Russellextralösung . . . . . . . | | 13,30 |
| „ 1proc. Russellextralösung, nachher Auswaschen mit 1 Proc. Hyposulfitlösung . . . . . . . | | 55,00 |
| „ 10proc. heisser Cyankaliumlösung . . . | | 77,53 |

In keinem Falle gelang es, durch Hyposulfitlösung mehr als 26,6 Proc. des im rohen Erze vorhandenen Silbers auszuziehen; dieses Resultat wurde erreicht durch längere Einwirkung der Lösung auf das Erz. Einige Versuche in dieser Richtung ergaben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Löslich in 1proc. Hyposulfitlösung nach | 2stünd. | Stehen | 19,27 Proc. |
| „ „ „ „ „ | 24 „ | „ | 26,61 |
| „ „ „ „ „ | 48 „ | „ | 9.80 |
| „ „ „ „ „ | 72 „ | „ | 9,70 |

Es scheint also nach zu langer Einwirkung der Lösung auf das Erz wieder eine Umsetzung des gelösten Chlorsilbers stattzufinden, wahrscheinlich eine theilweise Fällung von Schwefelsilber durch den vorhandenen Bleiglanz. Russellextralösung gibt nur ein gutes Resultat, wenn dieselbe vor der gewöhnlichen Hyposulfitlösung angewendet wird. Auch durch Amalgamation lassen sich aus dem rohen Erze 60 bis 75 Proc. des Silbers ausziehen.

Die Erze werden von der ungefähr 50 Kilometer südöstlich von Cerro gordo gelegenen Grube „Buena Esperanza" in verschiedenen Sorten angeliefert, nämlich in

| | | | |
|---|---|---|---|
| grossen Erzstücken (golpa) | mit durchschnittlich | 0,1 | Proc. Ag, |
| als Grubenklein (granzes) | „ „ | 0,08 | „ Ag, |
| und als Erzfein (Llampo) | „ „ | 0,06 | „ Ag. |

Die golpa kommt hauptsächlich aus den oberen Teufen, während die granzas zwischen dem 2. und 6. Horizont fallen, wo der Gang weniger hart auftritt. Unter dem 6. Laufe wird wenig Abbau betrieben. Die tiefste Arbeit befindet sich zur Zeit etwas unter dem 10. Laufe, ungefähr 130 Meter unter der Tagesoberfläche. Die Förderung geschieht mittels eines Pferdegöpels (malacate). Gewinnung, Förderung und Aushaltung der Erze kommt für 1 Tonne, auf 8 bis 9 Pesos zu stehen [1]). Die Erze werden auf zweiräderigen Wagen, welche mit 5 Maulthieren bespannt sind, nach Cerro gordo gebracht. Die golpa wird durch einen Stein-

1) Ein Peso chileno wechselt in seinem Werth stetig — jetzt gilt er etwa 1 Mark 30 Pfennige — eigentlich sollte er über 4 Mark werth sein.

brecher vorzerkleinert, die granzas werden direct auf die deutsche Kugelfallmühle gegeben. Das gemahlene Erz transportirt man in eisernen Hunden nach Howell's rotirenden Röstöfen, von denen zwei vorhanden sind. Hier wird es mittels eines Becherwerkes in die Erztrichter gehoben, von wo aus dasselbe in das hintere Ende des Ofens fällt. Der Cylinder hat eine Länge von 8,2 Meter und ist aus 8 gusseisernen Segmenten von 1,6 bis 1,3 Meter Durchmesser zusammengeschraubt. Auf die ganze Länge gibt man dem Ofen 15,2 Centim. Neigung. Er macht $^1/_2$ bis 1 Umdrehung die Minute und das Erz verbleibt $^3/_4$ bis 1 Stunde im Ofen. Die Feuerung geschieht mittels Holzes. Man verbraucht in 24 Stunden 50 bis 55 Hektokilogrm. Holz in grossen Scheiten; wird Kleinholz gefeuert, so ist der Aufwand grösser. Im Falle Holz mangelt, feuert man mit australischer Steinkohle, wovon man in 24 Stunden 25 bis 27 Hektokilogrm. benöthigt. 1 Hektokilogrm. Holz kostet 1,20 Peso, 1 Hektokilogrm. Steinkohle 2,60. Unter allen Umständen zieht man vor, mit Holz zu feuern, weil eine regelmässigere Abröstung erreicht und das Mauerwerk nicht so angegriffen wird, wie bei Steinkohlenfeuerung. Das Holz findet sich 20 Kilometer südlich von Cerro gordo, bald mehr bald weniger als 1 Meter unter Sand begraben; dasselbe wurde wahrscheinlich in früheren Zeiten angeschwemmt und hat sich im Laufe der Jahre in diesem trockenen Klima im salz- und salpeterhaltigen Sande gut conservirt. Ein Ofen röstet in 24 Stunden 350 bis 380 Hektokilogrm. Erz ab. Das geröstete Erz fällt durch einen Schlitz von der Feuerbrücke in eine gemauerte Kammer, wo es noch stundenlang liegen bleibt, wodurch die Chloration bedeutend erhöht wird. Das geröstete und noch heisse Erz ist von dunkel kaffeebrauner Farbe und riecht deutlich nach Chlor. Während des Röstens schwillt das Erz in Folge der heftigen Gasentwicklung bedeutend an und verliert an Gewicht und am Silbergehalte, und zwar hängt die Grösse dieses Verlustes hauptsächlich von der Rösttemperatur und der chemischen Zusammensetzung des Erzes ab. Versuche ergaben:

| Abröstung bei: | Gewichtsverlust | Silberverlust |
|---|---|---|
| niederer Temperatur . . . . | 5,80 Proc. | 0,30 Proc. |
| dunkler Rothglut . . . . . | 7,48 | 4,55 |
| erhöhter Temperatur . . . | 8,38 | 8,17 |
| heller Rothglut . . . . . . | 10,40 | 31,82 |

Bei diesen Versuchen wurden dem feingemahlenen Erze 8 Proc. Salz beigemengt. Ein grösserer Salzzuschlag befördert die Arbeit nicht wesentlich, während ein geringerer, z. B. 6 Proc., nicht ausreichend ist. Die Flugstaubbildung beträgt 2 bis 3 Proc. vom Erze. Der Flugstaub hat fast den gleichen Silbergehalt, wie das Erz, und ist trotz der am Ende des Cylinders angebrachten Hilfsfeuerung nicht direct laugbar; gewöhnlich enthält er nur 33 Proc. des Silbergehaltes in Form von, in Thiosulfat löslichen Silberverbindungen, während das abgeröstete Erz im Mittel 60 bis 80 Proc. davon besitzt. Den Flugstaub schlägt man nach und nach dem Erze zu, da er sonst auch wegen seiner Feinheit der Laugung

nur schwer zugänglich wäre. — Das geröstete Erz enthält 8 bis 12 Proc. in Wasser lösliche Salze. Die löslichen Salze bestehen der Hauptsache nach aus Natriumsulfat und noch unzersetztem Kochsalze, ausserdem sind geringe Mengen von Chlorblei, Chlorsilber, die Chloride des Zinkes und Eisens nachweisbar, sowie sich geringe Mengen von Kalk-, Magnesia- und Thonerdesalzen vorfinden; auch geringe Mengen von Gold gehen in Lösung. In der 1proc. Hyposulfitlösung lösen sich 60 bis 80 Proc. und mehr vom Silber, es wird aber bemerkt, dass man in der Regel im grossen Maassstabe bessere Resultate erzielt als im Laboratorium. Die Russelllösung dagegen zeigt in allen Fällen keinen Einfluss, der das Silberausbringen wesentlich erhöhen könnte, während eine schwache 1proc. Cyankaliumlösung stets mehr Silber extrahirt. Einige Versuche im Laboratorium ergaben:

| | |
|---|---|
| Silber löslich in 1proc. Hyposulfitlösung . . . | 65,0 Proc. |
| „ „ in Russellösung . . . . . . . | 63,8 „ |
| „ „ in 1proc. Cyankaliumlösung . . | 88,2 „ |

Von den im Erze enthaltenen Golde werden im Grossen über 60 Proc. ausgebracht; als bestes Lösungsmittel für dasselbe hat Gmehling die Hyposulfitlösung gefunden. Versuche, die in dieser Beziehung mit 1 Kilogrm. gerösteten Erzes angestellt wurden, ergaben folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Gold in heissem Wasser löslich . . . . . . | 8 Proc. |
| „ „ Hyposulfit „ . . . . . . . | 60 „ |
| „ „ Russelllösung „ . . . . . . . | 28 „ |
| „ „ Cyankaliumlösung „ . . . . . . . | 26 „ |

Das Laugen im Grossen erfolgt in rechteckigen Bottichen von 3,7 Meter Breite, 4,4 Meter Länge und 0,87 Meter Höhe, auf deren Boden ein Filter eingesetzt ist, welches aus Holzstäben mit darüber gelegten Säcken gebildet wird. Das Röstgut wird, wie es vom Ofen kommt, mittels eiserner Karren in die Bottiche gestürzt, von welchen jeder 8 Tonnen fasst. Sobald das Chargiren beendet ist, wird auf das noch heisse Erz das erste Waschwasser angelassen; dieses geräth in heftiges Aufkochen und der grösste Theil der in Wasser löslichen Salze wird aufgenommen. Das Filtriren geht schnell vor sich. Der Wasserstand über dem Erze beträgt 12 Centim.; um denselben 10 Centim. zu erniedrigen, braucht man $2^1/_2$ Minuten. Als erstes Waschwasser benöthigte man in einem bestimmten Falle 7 Kubikm. Sobald die Aufkochung etwas nachlässt, öffnet man den Spund am Boden unterhalb des Filters und lässt abfliessen. Es fliessen 4,35 Kubikm. ab, 2,65 Kubikm. gehen durch Absorption und Verdampfung verloren. Das abfliessende Wasser hat eine Temperatur von 78° und reagirt schwach sauer. Diese ganze Operation nimmt $1^1/_2$ bis 2 Stunden Zeit in Anspruch. Es gehen hauptsächlich Natronsalze und bedeutende Mengen von Chlorblei und Chlorsilber in Lösung. In geringeren Mengen finden sich ausserdem die Chloride und Sulfate von Eisen, Thonerde, Zink, Kalk, Magnesia und Kupfer. Die in einem Liter gelöste Salzmenge schwankt bedeutend; in unserem Falle betrug sie 134 Grm. Lässt man 1 Liter dieser heissen

Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich der grösste Theil des Chlorbleies mit dem Chlorsilber am Boden ab, gerade so wie es sich im Grossen am Boden der Bottiche und in den Kanälen absetzt. Beim Erkalten der Salzlauge kann man deutlich die Bildung von Kupferoxychlorid bemerken. In diesem Falle enthielt 1 Liter der heissen Flüssigkeit 0,468 Grm. Silber, und zwar enthielt der weisse Niederschlag 0,407 Grm. und die klare kalte Flüssigkeit 0,061 Grm., d. h. 86,96 Proc. des vom ersten heissen Waschwasser gelösten Silberchlorids schlagen sich mit dem Chlorblei beim Erkalten nieder, während 13,04 Proc. in Lösung bleiben. Die abgelaufenen 4,35 Kubikm. Lösung enthalten demnach 2035,80 Grm. Silber. Als zweites Waschwasser lässt man 4,50 Kubikm. zufliessen. Es laufen 4,26 Kubikm. ab. Das abgelaufene Wasser zeigt eine Temperatur von 60° und enthält im Liter 44 Grm. Salze. Zur Filtration u. s. w. benöthigt man 2 Stunden. 1 Liter der warmen Flüssigkeit enthält 0,07 Grm. Silber, und zwar nach dem Erkalten im weissen Niederschlage 0,06 Grm. und in der klaren kalten Flüssigkeit 0,01 Grm., d. h. 85,71 Proc. vom zweiten Waschwasser gelösten Silbers schlugen sich mit dem Chlorblei beim Erkalten nieder, während 14,29 Proc. in Lösung blieben. Das zweite Waschwasser, 4,26 Kubikm., enthält demnach 298,20 Grm. Silber. Durch die beiden Waschwasser werden demnach 2334 Grm. Silber in Lösung geführt. — Man lässt beide in einen darunter stehenden Bottich fliessen und fällt das Silber mit Schwefelnatrium aus. Es liesse sich eine bedeutende Ersparung an Schwefelnatrium herbeiführen, wenn man die Waschwasser erkalten liesse, weil sich der grösste Theil des Chlorsilbers mit dem Chlorblei niederschlägt. Da man es mit gewaltigen Mengen von Lösungen zu thun hat (ein Bottich ergibt 8,6 Kubikm. und täglich werden 4 bis 8 Bottiche verarbeitet) so wäre eine Unzahl von Gefässen nöthig, um ein völliges Erkalten herbeizuführen; denn um dies zu thun, muss man die Lösung wenigstens für 2 Tage stehen lassen. Man zieht deswegen die Fällung mittels Schwefelnatrium vor und erhält so aus den Waschwassern Schwefelmetalle, die im Durchschnitt 6 bis 10 Proc. Silber enthalten. Nach dem Absetzen, das in $1^1/_2$ Stunden erfolgt, lässt man die salzreiche Lösung abfliessen, welche man nicht weiter benützt. Man kann aus diesen wässrigen Lösungen auch den grössten Theil des Bleies, Silbers, Kupfers mit Eisen im metallischen Zustande abscheiden, obwohl eine vollständige Fällung lange Zeit beansprucht und selten erreicht wird; in den meisten Fällen bleiben 10 bis 15 Proc. des Silbers in Lösung. Lässt man die Waschwasser unter Zusatz einer Alaunlösung erkalten, so werden über 90 Proc. des Silbers mit dem Bleisulfat niedergerissen, obwohl die völlige Ausfällung des Silbers nie vor sich geht. Es gelingt auch ganz gut, das Blei mit Soda niederzuschlagen, aber der Niederschlag fällt stets silberreich aus, wahrscheinlich weil sich immer etwas Chlorblei beim Erkalten abscheidet, welches Chlorsilber mit niederreisst. Die eigentliche Laugung erfolgt mit einer halbproc. Hyposolution (Natriumthiosulfat). Es werden hintereinander 6 Aufgüsse gegeben.

Die Laugung, d. h. die Lösung des Chlorsilbers, geht gerade so schnell vor sich wie die Filtration. Für die beiden ersten Aufgüsse gab man 10 Kubikm. Lösung und 9,9 Kubikm. liefen durch. 1 Liter dieser Solution enthielt 0,32 Grm. Silber und 31 Grm. Salze. Die erhaltenen 9,9 Kubikm. Lösung enthalten demnach 3168 Grm. Silber. — Es erfolgen 2 weitere Aufgüsse von 8 Kubikm. Hyposolution und 7,8 Kubikm. laufen ab. 1 Liter davon enthält 0,139 Grm. Silber und 27,50 Grm. Salze. Die erhaltenen 7,8 Kubikm. Lösung enthalten demnach 1084,20 Grm. Silber. Die letzten beiden Aufgüsse ergaben 8 Kubikm. Lösung. 1 Liter davon enthielt 0,04 Grm. Silber und 13,20 Grm. Salze. Die 8 Kubikm. enthalten demnach 320 Grm. Silber. — Zum Schlusse gibt man das letzte Waschwasser, von welchem 4 Kubikm. erhalten wurden, auf. 1 Liter desselben enthielt 0,008 Grm. Silber und 3,5 Grm. Salze. Die 4 Kubikm. letztes Waschwasser enthalten demnach 32 Grm. Silber. — Die Laugung mittels Hyposulfitlösung nimmt 15 bis 18 Stunden Zeit in Anspruch, so dass ein Bottich (alle Operationen eingerechnet) in 22 bis 24 Stunden zur Verarbeitung gelangt. Nur wenn die Filter der Bottiche zu lange in Gebrauch sind, braucht man länger. Es wurden demnach gelöst:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Durch das erste Waschwasser | 2035,80 | Grm. | Silber |
| „ „ zweite „ | 298,20 | „ | „ |
| „ die beiden ersten Hypos | 3168,00 | „ | „ |
| „ „ „ zweiten „ | 1084,20 | „ | „ |
| „ „ „ dritten „ | 320,00 | „ | „ |
| „ das letzte Waschwasser | 32,00 | „ | „ |
| Total gelöst | 6938,20 | Grm. | Silber. |

Da das Erz in diesem Falle 0,0965 Proc. Silber enthielt, also in 80 Hektokilogrm. 7720 Grm., so blieben im Rückstande 781,8 Grm. Silber. In Procenten ausgedrückt wurden gelöst:

| | |
|---|---|
| Durch das erste Waschwasser . . . . . | 26,38 |
| „ „ zweite „ . . . . . | 3,86 |
| „ die beiden ersten Hypos . . . . . | 41,04 |
| „ „ „ zweiten „ . . . . . | 14,04 |
| „ „ „ dritten „ . . . . . | 4,14 |
| „ das letzte Waschwasser . . . . . | 0,41 |
| In den Rückständen blieben . . . . . . | 10,13 |
| | 100,00 |

Die Hyposulfitlösungen mit dem letzten Waschwasser werden mit Schwefelnatrium ausgefällt. Das Absetzen der Schwefelmetalle nimmt $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch; dieselben ergeben nach dem Trocknen einen durchschnittlichen Silbergehalt von 25 bis 30 Proc. Die Schwefelmetalle der Waschwässer und Hypolösung werden gemischt und nach Europa verschickt. Sie enthalten im Durchschnitt 17 bis 22 Proc. Silber und 0,01 bis 0,018 Proc. Gold. Das auf dem Boden der Bottiche und in den Kanälen sich absetzende silberreiche Chlorblei u. s. w. (Borra) wird gesammelt, getrocknet und nach Europa verschickt. Diese Borra enthält zwischen 3 und 5 Proc. Silber und 0,002 bis 0,004 Proc. Gold. Ausserdem ergibt sich durch Verbrennung alter Filter, Säcke u. s. w.

ein weiteres Produkt, die Filteraschen (Cenizas), welche 8 bis 12 Proc. Silber und 0,005 bis 0,008 Proc. Gold enthalten. In früherer Zeit hat man diese Aschen in ihrem Werthe unterschätzt und die mit Silberverbindungen imprägnirter Hölzer und Säcke zur Feuerung der Kessel und zum Erhitzen von Wagenreifen benützt. — Nach dem Absetzen der Schwefelmetalle lässt man die Hyposolution abfliessen und pumpt sie wieder zurück, um neuerdings gebraucht zu werden. Sie enthält immer geringe Mengen Silber, 3 bis 5 Milligrm. im Liter und 20 bis 24 Grm. Salze. Da beim Abfliessen immer kleine Theilchen Sulfuros mitgerissen werden, so lässt man die Solution, bevor sie in das Hauptreservoir gelangt, durch eine Schicht Erzklein (Granzas) filtriren, wodurch die Sulfuros zurückgehalten werden. Diese Granzas reichern sich innerhalb 2 bis 3 Monate so an, dass sie 0,4 bis 0,8 Proc. Silber enthalten und so zur Exportation kommen. Während des letzten Semesters 1892 vertheilte sich das erzeugte Silber in den verschiedenen Produkten wie folgt:

| | |
|---|---|
| Silber in den Sulfuros . . . . . . | 76,76 Proc. |
| „ „ der Borra . . . . . . . | 10,24 „ |
| „ „ den Granzas . . . . . . | 4,01 „ |
| „ „ der Ceniza . . . . . . . | 8,99 „ |

In diesem Semester verarbeitete man 52 616 Hektokilogrm. abgeröstetes Erz mit einem durchschnittlichen Silbergehalte von 9,269 Mark = 0,09269 Proc. Die Rückstände enthielten 1,216 Mark = 0,01216 Proc. Zieht man die in Wasser löslichen Salze in Betracht, welche in unserem Falle rund 10 Proc. betrugen, so betrug der wirkliche Silbergehalt der Rückstände (Ripios) um 10 Proc. weniger, demnach 0,00994 Proc. oder 0,994 Mark per Cajon von 5000 lbs. Es wurde an Silber producirt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| In den Sulfuros . | 3399,775 Kilogrm. | = | 76,76 Proc. |
| „ der Borra . . | 453,619 „ | = | 10,24 „ |
| „ den Granzas . | 177,733 „ | = | 4,01 „ |
| „ der Ceniza . | 398,050 „ | = | 8.99 „ |
| | 4429,177 Kilogrm. | = | 100,00 Proc. |

Da das geröstete Erz 4877,024 Kilogrm. Silber enthielt, so wären blos 447,847 Kilogrm. Silber = 9,18 Proc. während des Laugens verloren gegangen. In Wirklichkeit verliert man mehr, denn es blieben bereits (639,976 — 63,997) = 575,979 Kilogrm. in den Rückständen. Der Unterschied in der Rechnung rührt daher, dass ein Theil der verbrannten Filter, Säcke aus früherer Zeit stammte. Man kann annehmen, dass man im Grossen während des Laugens 12 bis 14 Proc. verliert, das heisst, wenn man die gewonnenen Aschen in Rechnung zieht. Und zwar bleiben davon etwa 10 Proc. in den Rückständen, während 2 bis 4 Proc. auf mechanische Weise verloren gehen. Beim Verarbeiten reicherer Erze von 0,15 bis 0,02 Proc. Silbergehalt stellt sich das Ausbringen viel günstiger, da sich derartige Erze gerade so einfach auf silberarme Rückstände verarbeiten lassen und sich dieser Verlust nur innerhalb

6 bis 8 Proc. bewegen würde. — Die Hyposolution verliert beim fortwährenden Gebrauch an Stärke: 1. durch die Beimengung des letzten Waschwassers, was nöthig ist, um die Lösung auf gleichem Volumen zu erhalten, da durch Verdampfung und auf mechanische Weise immer ein Theil der Lösung verloren geht; 2. durch den zersetzenden Einfluss der Luft und 3. durch theilweise Zersetzung der Hyposulfitlösung durch die zur Präcipitation verwandte concentrirte Schwefelnatriumlösung. Die Concentration der Hyposolution wird deswegen jeden Tag bestimmt und sobald dieselbe unter 0,4 Proc. fällt, wird Hyposulfit zugesetzt. Man verbraucht hier im Durchschnitt auf je 1 Tonne verarbeitetes geröstetes Erz 1 bis 1,3 Kilogrm. Hyposulfit. Die Stärke der Lösung bestimmt man mittels der bekannten Jod- und Stärkemethode, welche darauf beruht, dass, sobald alles Hyposulfit durch das Jod in Tetrathionat umgewandelt ist, der kleinste Ueberschuss von Jod auf die Stärke wirkt und eine blaue Färbung hervorruft. Die Hyposulfitlösung wechselt ausser ihrer Concentration an Hypo im Laufe der Zeit, sie nimmt andere Salze auf, wie Kochsalz, Natriumsulfat, Zinksalze u. s. w., und sättigt sich mit denselben bis zu einem gewissen Grade. Ist dieser Grad erreicht, so enthält 1 Liter Flüssigkeit 20 bis 24 Grm. Salze. Das schwefelsaure Natron scheint keinen besonders schädlichen Einfluss auf die Auflösungsfähigkeit der Hypolösung für Chlorsilber auszuüben, da selbst ganz schwache 0,2 bis 0,3proc. Lösungen noch annehmbare Resultate liefern. Hätte man die Lösung von Natriumsulfat zu befreien, so brauchte man die Fällung der Schwefelmetalle nur mit Schwefelcalcium vorzunehmen. Ein Wechsel der Präcipitanten bietet jedoch nach den gegenwärtigen Preisen der Mineralien keinen Vortheil; 100 Kilogrm. Schwefel kosten 16,50 Pesos, 100 Kilogrm. Aetznatron 32. Gut gebrannter Kalk ist nicht unter 8 Pesos für 100 Kilogrm. zu beschaffen. — Die Bottiche, in welchen die Fällung des Silbers vorgenommen wird, haben dieselbe Grösse wie die Laugbottiche, nur dass sie kein Filter tragen. Während man die Schwefelnatriumlösung zusetzt, wird gut umgerührt und setzt dies $^1/_2$ Stunde lang fort, da sich die Schwefelmetalle (Sulfuros) so leichter absetzen. Das Absetzen derselben erfordert $1^1/_2$ Stunden und sobald es geschehen, lässt man die klare Flüssigkeit durch einen etwa 5 Centim. über dem Boden angebrachten Hahn abfliessen und leitet dieselbe durch eine Schicht Erzklein, um die mitgerissenen Theilchen Sulfuros aufzufangen. Man verbraucht für je 1 Tonne abgeröstetes Erz 1 bis 1,10 Kilogrm. Natron und 0,9 bis 1 Kilogrm. Schwefel. Wahrscheinlich dürfte es gelingen, ein Verfahren ausfindig zu machen, die wässerigen sowohl, als auch die Hypolösungen des Chlorsilbers u. s. w. auf *elektrischem* Wege zu verarbeiten. — Die sich am Boden absetzenden Schwefelmetalle wäscht man auf ein unterhalb stehendes Leinwandfilter, wo man das überschüssige Wasser ablaufen lässt. Die nassen Schwefelmetalle werden in Säckchen gefüllt, wovon jedes 5 bis 7 Kilogrm. enthält. Man presst 50 derselben auf einmal aus. Die so erhaltenen Sulfuros enthalten immer noch 15 bis

20 Proc. Feuchtigkeit; man trocknet sie auf einem Cementboden durch blosse Einwirkung der Sonnenwärme, wodurch man nach 5 bis 6 Tagen den Feuchtigkeitsgehalt auf 0,8 bis 1,5 herabdrücken kann. In diesem Zustande werden die Schwefelmetalle, nachdem man sie zuvor noch etwas zerkleinerte, nach Europa verschickt. Die Sulfuros der Waschwässer und der Hypolösung mischt man, wodurch ein durchschnittlicher Gehalt erreicht wird: Ag 17 bis 22 Proc., Au 0,01 bis 0,018 Proc., Cu 6 bis 12 Proc., Pb 10 bis 20 Proc., Zn 5 bis 12 Proc., S 25 bis 35 Proc., in Wasser lösliche Salze 13 bis 16 Proc., Feuchtigkeit 1 bis 2 Proc. Der Schwefel ist zum Theile als freier Schwefel vorhanden, der sich leicht durch Kochen der Sulfuros mit einer Auflösung Natron entfernen lässt. Auf diese Weise lassen sich bedeutende Mengen von Schwefel regeneriren und man kann die erhaltene Schwefelnatriumlösung (sofern man keinen Ueberschuss von Natron anwendet) direct wieder zur Präcipitation verwenden.

## Gold.

Goldgewinnung in Russland. Gold wurde zuerst am Ural 1744 gewonnen; 1814 wurden dort die ersten Goldseifen entdeckt [1]. — Goldgewinnung in Sibirien nach M. Ljadoff [2]. — Goldvorkommen im Gouvernement Tomsk nach A. Saytzeff [3]. — Palladiumhaltiges Gold im Kaukasus nach Th. Wilm [4].

Goldlagerstätten von Dürrseifen und Umgebung in Oesterr.-Schlesien beschreibt J. Lowag [5], W. Lindgren [6] die Goldlagerstätte von Pine Hil in Californien.

Goldvorkommen im nördlichen Spanien bespricht Th. Breidenbach [7], W. Möricke [8] die Entstehung von Goldlagerstätten.

Der südafrikanische Goldbergbau vom Witwatersand ergab [9]:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1889 | 11 892 | Kilogrm. | Gold |
| 1890 | 15 376 | " | " |
| 1891 | 22 664 | " | " |
| 1892 | 37 813 | " | " |

Zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigem Schwemmland beschreibt J. Arnaudin (D. R. P. Nr. 68 273) eine Vorrichtung.

---

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 183.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 82.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 15.
4) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 4 S. 300.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. *150.
6) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 63; Amer. Journ. Science 44, Aug. 1892.
7) Zeitschrift f. prakt. Geolog. 1893 S. 16.
8) Zeitschrift f. prakt. Geolog. 1893 S. 143.
9) Journ. des Mines 1893 Nr. 3.

Zur Gewinnung von Gold und Silber aus Dürrerzen und gerösteten Schwefel- und Arsenerzen lässt E. B. Mierisch (D. R. P. Nr. 70 373) unterchlorigsaure und chlorsaure Salze in statu nascendi einwirken, indem er das Erz mit Natronhydrat mischt und dann das Gemisch der Einwirkung von Chlor aussetzt, wobei die Verunreinigung der zum Auslaugen dienenden concentrirten Kochsalzlösung mit schwefelsaurem Natron dadurch verhindert werden soll, dass ein Theil des Natronhydrats durch eine entsprechende Menge Calciumhydrat ersetzt wird.

Für Lösung des Goldes in Cyankalium ist nach R. C. Maclaurin[1]) Sauerstoff erforderlich:



$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4AuCN, KCN + 4KOH.$$

Die Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlösung erreicht ein Maximum bei Anwendung fortschreitend concentrirterer Lösungen; dieses Verhalten erklärt sich aus dem Umstand, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs in Cyankalium mit der Concentration der Lösung abnimmt.

Goldgewinnung mit Cyankalium. Janin[2]) bestreitet die Nothwendigkeit des Sauerstoffes hierbei und hält folgende Formel für richtig:



$$Au + 2KCy + H_2O = KAuCy_2 + KHO + H.$$

Die Ausführung des Verfahrens besteht wesentlich aus folgenden Operationen: 1) Zerkleinern durch Walz- oder Pochwerke, wobei im Fall unmittelbar sich anschliessender Auslaugung erstere bevorzugt werden, da sie weniger feine Theile geben und trocken arbeiten. Nasse Produkte müssen erst getrocknet werden, ehe sie in die Laugegefässe gelangen. Ist eine Röstung vorzunehmen, so fällt das Trocknen selbstverständlich fort. — 2) Waschen des Mahlgutes, im Fall lösliche Verbindungen vorhanden sind (Metallsalze), und nöthigenfalls Behandeln mit ätzenden Alkalien (zur Abstumpfung aller Säuren u. s. w.). — 3) Auslaugen mit Cyankaliumlösung in unmittelbarer Folge der Behandlung mit Alkali. Die Stärke der Lösung schwankt zwischen 0,25 Proc. und 0,8 Proc., je nach dem Reichthum des Erzes. Das Ende der Auslaugung wird nach dem Aussehen eines Zinkspanes beurtheilt, welchen man in die ablaufende Lauge hält. Färbt er sich gelb, so muss noch weiter gelaugt werden. — 4) Auswaschen der Rückstände und Mischen der Laugen nachdem man die Waschwässer getrennt hat ablaufen lassen. — 5) Fällen der goldhaltigen Laugen durch Zinkspäne, welche auf einer Drehbank aus einem cylindrischen Stoss zahlreicher Zinkscheiben hergestellt werden. Andere Formen des Fällungskörpers sowie Inanspruchnahme des elektrischen Stromes haben sich angeblich nicht bewährt. Die Benutzung des Zinks wird als der schwächste Punkt des ganzen Verfahrens bezeichnet, weil die Späne an Ort und Stelle hergestellt werden müssen, um möglichst blank zu sein. Sie laufen leicht an und

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 724.
2) Engin. Mining Journ.; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 901.

können daher keinen weiten Transport vertragen. — 6) Trocknen und Schmelzen des niedergeschlagenen Goldes, welches durch Silber, Zink, Blei, Zinn, auch oft durch Kupfer verunreinigt ist. Beim Schmelzen verliert man mit dem entweichenden Zink auch Gold, weswegen die Dämpfe Condensations- oder Flugstaubkammern passiren müssen. Andere Mittel, das Zink zu beseitigen, haben Resultate nicht ergeben. Das resultirende Metall hat 65 bis 80 Proc. Feine. — Nach vereinzelten Aeusserungen hat der Cyanidprocess von Mc Arthur und Forrest für geeignete Erze, z. B. in Südafrika, Vortheile, während er anderweitig gute Resultate nicht gegeben. (Vgl. J. 1892. 241.)

Zur Gewinnung von Gold mittels Cyankalium will C. Moldenhauer (D. R. P. Nr. 66 764) Ferricyankalium zusetzen, wodurch erheblich an Cyankalium gespart werden soll. An Stelle des Ferricyansalzes lässt sich auch Kaliumpermanganat verwenden, doch ist bei Anwendung desselben die Ersparniss an Cyankalium nicht so gross. Immerhin könnte in gewissen Fällen auch das Permanganat und andere Oxydationsmittel (mangansaure, chromsaure, unterchlorigsaure Salze, Mangan- oder Bleisuperoxyd) zur Beschleunigung der Lösung und zur Ersparung an Lösungsmittel verwendet werden.

Zur Gewinnung von Gold wurden auf der Goldgrube zu Fairfield, Utah, nach Merril[1]) die Erze mit $^1/_4$proc. Cyankaliumlösung ausgelaugt; aus der Lösung wird das Gold durch Zink gefällt.

Pyrit smelting process ist nach C. A. Hering[2]) in den westlichen Staaten von Nordamerika entstanden in Folge der Mühe, die es machte, sog. rebellische Erze zugutezumachen. Es gibt bekanntlich Golderze, welche den gewöhnlichen Goldgewinnungsmethoden, wie Amalgamation und Chlorprocess, ebenso Silbererze, die der Amalgamation, dem Russel-Process und anderen Extractionsmethoden vollständig Trotz bieten und also die enthaltenen Edelmetalle in ganz ungenügender Weise gewinnen lassen, das sind die rebellischen Erze. Bis jetzt kennt man kein besseres Mittel, diese Erze auf günstigere Weise zugutezumachen, als den Verbleiungsprocess. In den westlichen Staaten der Union ist nun auch der Verbleiungsprocess meist unmöglich, weil es an Bleierzen fehlt und die Erze meist nur „trockene“ sind, also kein Blei in nennenswerther Menge enthalten. Die Erze sind aber auch zu arm, um bei einer weiten Verfrachtung derselben zu Bleihütten noch genügenden Gewinn zu lassen. In dieser Noth kam man auf den Gedanken, diese trockenen Erze mittels an Ort und Stelle sich vorfindendem Schwefelkies auf einen Stein zu verschmelzen, in dem sich alle Metalle ansammeln. Dieser Stein ist in seiner Masse gegenüber den verschmolzenen Erzen nur ein kleiner Theil und kann daher leicht verschickt werden. Die Weiterverarbeitung dieses Steines auf günstig gelegenen Hüttenwerken findet entweder durch Verbleiung statt, oder bei namhaftem Kupfergehalt

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 15.
2) Chemztg., Sonderabdr., gef. einges.

gelangt er zur Kupferarbeit, bei der dann die Edelmetalle durch Electrolyse des erzeugten Kupfers gewonnen werden.

Die Flüchtigkeit des Goldes wird nach T. K. Rose[1]) anscheinend durch die Gegenwart eines anderen Metalls gesteigert, selbst wenn dieses Metall nicht flüchtig ist, wie z. B. Platin. Ein Luft- oder Gasstrom, der die Oberfläche des geschmolzenen Goldes nicht aufrührt, scheint die Flüchtigkeit nicht zu vermehren, während ein starker Strom erhebliche Mengen sich verflüchtigen lässt, sei es mechanisch mitgerissen, sei es durch Verdampfung.

Gold aus Meerwasser. Nach Münster[2]) enthielten 100 Liter Meerwasser vom Christiania Fjord 20 Milligrm. Silber und 6 Milligrm. Gold. Er schlägt vor, diese Metalle durch Einhänge von verzinkten Eisenplatten zu fällen.

Raffiniren von Gold. Nach Andrew[3]) besteht das den Münzen zum Prägen gelieferte Material aus den Produkten der Amalgamirwerke, Waschgold, Barren und alten Juwelen. Das Gold und Silber aus den Amalgamirwerken enthält Eisen, das entweder aus den Quickmühlen oder von kiesigen Erzen stammt, ferner Blei, Antimon und Arsen. Das Waschgold ist oft mit Goldsand und Blei gemengt. Die Barren enthalten Blei, Arsen und Antimon, welche Stoffe durch einen ersten Raffinirprocess nicht entfernt worden sind. — Das Raffiniren wird in Tiegeln von feuerfestem Thon oder Quarz ausgeführt. Man stellt dieselben in Graphittiegel, damit, wenn sie zerbrechen, das Metall nicht verloren geht. Gold aus den Amalgamirwerken, welches Eisen enthält, wird mit Schwefel und kohlensauren Alkalien geschmolzen und nachher mit Salpeter raffinirt. Die Oberfläche der geschmolzenen Masse bedeckt sich mit einer aus Schwefeleisen bestehenden Schlacke. Diese Schlacke kann man mit Salpeter entfernen, aber schneller und einfacher geschieht es, wenn man die ganze geschmolzene Masse in eine Form giesst, abkühlen lässt und dann die Schlacke abklopft. Diese Schlacke wird mit Brucheisen verschmolzen, um etwa eingeschlossenes Gold wiederzugewinnen. Das Gold wird mit dem aus der Schlacke gewonnenen umgeschmolzen und, um alles Eisen zu entfernen, Salpeter zugesetzt, dem man etwas Borax beifügt, um die entstehende Schlacke dickflüssiger zu machen. Diese Schlacke entfernt man mit einem Graphitstabe, der dieselbe Temperatur wie der Ofen haben muss. Nach dem Eisen wird das Blei und das Antimon durch die oxydirende Wirkung des Salpeters entfernt. Sind die beiden Metalle in grosser Menge vorhanden, so wird der in kleinen Posten beigefügte Salpeter im Anfang nur wenig Wirkung hervorbringen. Wenn die Wirkung eintritt, dann kann man ihr Fortschreiten nach der Farbe der Schlacke beurtheilen. Die Farbe geht von einem weisslichen Gelb in Hellgrün und dann in Dunkelgrün über. Ehe

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 714.
2) Engin. Mining Journ. 53 S. 570.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 238.

das Blei gänzlich entfernt ist, treten, wie beim Abtreiben, lebhaft bewegte Regenbogenfarben auf dem Metallbade auf. Gegen das Ende kommt das Gold in leichte Wallung, wenn aber die letzte Spur von Blei verschwindet, wird die Oberfläche ruhig und glatt wie Spiegelglas. Wenn Blei und Antimon der oxydirenden Wirkung des Salpeters hartnäckig widerstehen, kann man ein Stück Quecksilberchlorid oder Salmiak hinzufügen. Das Quecksilberchlorid durchdringt die ganze Metallmasse und bildet flüchtige Chlorverbindungen, die schnell an die Oberfläche kommen und dann entweichen. Die Wirkung ist insofern von der des Salpeters verschieden, als letzterer auf der Oberfläche des Metallbades bleibt und das Blei und Antimon oxydirt, sobald diese Metalle an die Oberfläche kommen. Das Quecksilberchlorid ist in seiner Wirkung viel kräftiger als der Salmiak; aber es ist auch sehr gefährlich und kann daher kaum empfohlen werden. Manche fügen auch Kupferoxyd hinzu, um die Entfernung des Bleies zu beschleunigen. Arsen wird auf dieselbe Weise beseitigt wie Blei und Antimon, aber seine Entfernung erfordert grosse Geduld und angestrengte Aufmerksamkeit. — Wenn ein grosser Windofen mit weitem Fuchse vorhanden ist, so kann man mit Vortheil darin abtreiben. Sind die Verunreinigungen in grosser Menge vorhanden, dann kann man diese Methode nicht entbehren. Der Boden eines Graphittiegels, mit Knochenasche ausgestampft und zur Aufnahme des Metalls ausgehöhlt, gibt eine ausgezeichnete Capelle. Beim Abtreiben braucht man nichts anderes zu beobachten, als dass die Capelle nicht einfriert, und man kann abtreiben, während man den Windofen zu anderen Zwecken benutzt. Wenn das Metallbad starr wird, ehe das Raffiniren beendet ist, so kann man dasselbe im Tiegel zu Ende führen. Man wendet gewöhnlich Kalisalpeter an, obgleich er 10 Proc. Salpetersäure weniger hat als Natronsalpeter. Letzterer ist aber in der Regel unrein und enthält Kochsalz, welches beim Raffiniren ein Spritzen und in Folge dessen einen Goldverlust verursacht. — Hat man nur einen Graphittiegel zur Verfügung, so kann man die corrodirende Wirkung des Salpeters auf den Graphit dadurch verhüten, dass man einen Ring von Knochenasche macht, der allmählich die Potasche absorbirt und sich an der Innenseite des Tiegels festsetzt. Dieser Ring schützt den Graphit und hält den Salpeter in der Mitte des Metallbades.

Bestimmung von Silber und Gold in Metallen, Erzen u. s. w. von C. Whitehead[1]). Je nach der Reichhaltigkeit werden z. B. 10 bis 20 Grm. Rohkupfer in einem 500-Kubikcentim.-Becherglas eingewogen, durch allmähliches Zusetzen von Salpetersäure gelöst, die rothen Dämpfe durch Erhitzen vertrieben, mit Wasser verdünnt und 50 Grm. Bleiacetat zugefügt. Nach der Auflösung wird 1 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure zugefügt, nach Absetzen des Niederschlages in einen Literkolben filtrirt und bis zur Marke aufgefüllt. Das Filter, Blei-

1) Journ. Frankl. Inst. 1892; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 199.

sulfat nebst dem Golde und vielleicht etwas Silber haltend, wird eingeäschert, mit Probirblei behandelt und cupellirt.

Zum Nachweis des Goldes in verdünnten Lösungen benutzt T. R. Rose[1]) seine Eigenschaft, mit Zinnchlorür die als Cassius Goldpurpur bekannte Verbindung zu geben.

## Zink.

Zinkerzaufbereitung. Nach J. Billek[2]) werden die Zinkerze in Maiern geröstet, dann elektromagnetisch aufbereitet.

Zum Rösten von Zinkblende soll nach J. Sachse und E. Richter (D. R. P. Nr. 69 669) das Erz auf Rothglut erhitzt und dann mit Wasser besprengt werden. Die Erfinder vermuthen, dass bei Berührung des flüssigen Wassers mit dem heissen Erz eine Dissociation des Wassers stattfindet, und dass der nascirende Sauerstoff theilweise in der Modification des Ozons auftritt, welches den Röstprocess noch erheblich befördert (?).

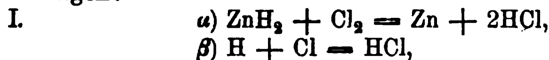
Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Zinkblende. Nach G. E. Cassel und F. A. Kjellin (D. R. P. Nr. 67 303) besteht die Kathode aus einer Zinkplatte, die Anode aus Eisen oder einem anderen Metall, während die Elektroden mittels einer porösen Wand von Thon o. dgl. getrennt werden. Die Kathode wird mit einer Lösung von Zinkvitriol umgeben, welches in gewöhnlicher Weise durch Röstung von Schwefelzink und Auslaugung mit Wasser gewonnen ist; die Anode dagegen wird mit Eisensulfat oder mit schwefelsaurem Oxyd desjenigen Metalles umgeben, welches man als Anode anwendet. Beim Gang des Stromes durch den Elektrolyt soll Zink auf die Zinkplatte niedergeschlagen und eine äquivalente Menge Eisen aufgelöst werden.

Zur Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte empfiehlt G. Nahnsen (D. R. P. Nr. 70 394), dass der gesammte Elektrolyt vor der erneuten elektrolytischen Fällung eine Anzahl von Bottichen durchfliesst, in denen Zinkstaub zugeführt und aufgerührt wird. — Nach fernerem Vorschlage (D. R. P. Nr. 71 155) sollen Zinkalkalisulfatdoppelsalze bei 50 bis 60° elektrolysirt werden[3]).

Elektrolytische Abscheidung von Zink nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 66 592). Bei der Elektrolyse des Zinkes aus schwefelsauren Zinklösungen zeigt sich Bildung des sogenannten Zinkschwammes, eines grauen, feinen Pulvers, welches im Wesentlichen aus Zink besteht, sich aber nur schwer schmelzen lässt, und theils wegen der losen Beschaffenheit, theils wegen der erschwerten Schmelzbarkeit die Anwendung der Elektrolyse praktisch unmöglich macht. Die Ursache dieser sowohl in neutraler als in schwach saurer Lösung auftretenden

1) Chemic. News 66 S. 271; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 183.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. *40.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 700.

Schwammbildung ist noch nicht genau erkannt; indessen sprechen eine grosse Anzahl von Erscheinungen für die Annahme, dass der bei der Elektrolyse des Zinkes in Spuren auftretende Zinkwasserstoff $ZnH_2$ neben dem gleichzeitig in geringer Menge auftretenden nascenten Wasserstoff eine moleculare Veränderung des abzuscheidenden Zinkes bedinge, welche in dem schwammigen Aggregat zum Ausdruck komme. Folgendem Verfahren, durch welches die Zinkschwammbildung während der Elektrolyse verhindert wird, liegt der Gedanke zu Grunde, den als muthmaassliche Ursache der Schwammbildung möglichen Zinkwasserstoff und den ausserdem entstehenden Wasserstoff durch Zusätze von freien Halogenen oder von Halogenverbindungen, welche unter Bildung der betreffenden Halogenwasserstoffe den Wasserstoff binden, zu beseitigen. — Die nach irgend einem technischen Verfahren aus Erzen gewonnene neutrale oder schwach saure Zinkvitriollauge wird vor der Elektrolyse versetzt: a) mit schwacher Chlor-, Brom- oder Jodlösung; b) mit schwacher Lösung von freier unterchloriger oder unterbromiger Säure; oder übersättigt: c) mit Chlor- oder Bromgas, wodurch, wie weiter unten aus den Formeln ersichtlich, unterchlorige Säure entstehen kann; oder versetzt: d) mit solchen wasserlöslichen Chlor- und Bromsubstitutionsprodukten organischer Körper, welche ihr Chlor oder Brom unter Reduction zu niederen Verbindungen an nascenten Wasserstoff abgeben, wie die halogensubstituirten, wasserlöslichen Chlorhydrine des Glycerins und anderer Glykole; oder es werden: e) Zusätze aus Combinationen der unter a), b), c) und d) angeführten Körper angewendet. — Da die Mengen des bei der Elektrolyse störend auftretenden und zu entfernenden Zinkwasserstoffes und Wasserstoffes äusserst gering sind, so braucht auch die Menge der Halogene und Halogenverbindungen, welche dem Bade zugesetzt werden, nur gering zu sein, so dass die Wirkung des freien Chlors u. s. w. auf die Kathodenmasse während des Stromdurchganges nicht in Betracht kommt. Der Nutzeffect erfährt demnach keine Beeinträchtigung. Es ist bei diesem Verfahren nur erforderlich, dass die zu elektrolysirende Lauge während des Betriebes stets eine deutliche Reaction des freien Halogens oder der activen Halogensauerstoffkörper zeige. — Das nach diesem Processe auf der Kathode niedergeschlagene Zink hat im Gegensatz zu dem nach anderen Verfahren anfänglich entstehenden grauen Zink eine silberhelle Farbe und deutliches krystallinisches Gefüge, und zwar schon von dem Anfange des Stromschlusses ab. — Ist nach a) in der schwefelsauren Lauge um die Kathode ein Halogen, z. B. freies Chlor, vorhanden, so wirkt dasselbe auf $ZnH_2$ und nascenten H im Sinne der Gleichungen:

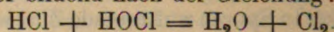


I. $\alpha$) $ZnH_2 + Cl_2 = Zn + 2HCl$,
$\beta$) $H + Cl = HCl$,

wobei die Salzsäure in Folge der grossen Verdünnung nicht lösend auf die Kathode wirkt. Die nach $\alpha$) und $\beta$) entstandenen geringen Mengen HCl wirken auf die unterchlorige Säure (HOCl), welche bei Ueberschuss von Chlor in Zinkvitriollösung stets nach der Gleichung:

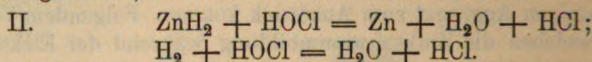
$$2ZnSO_4 + 2H_2O + 2Cl_2 = ZnCl_2 + Zn(HSO_4)_2 + 2\text{]}$$

entsteht, wieder Chlor bildend nach der Gleichung:



$$HCl + HOCl = H_2O + Cl_2.$$

Ist nach b) in der Kathodenlauge freie unterchlorige o bromige Säure, so verläuft der chemische Process nach:

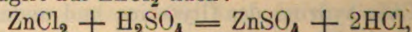


$$\text{II.}\quad ZnH_2 + HOCl = Zn + H_2O + HCl;$$
$$H_2 + HOCl = H_2O + HCl.$$

Wird nach c) die Lauge mit Chlorgas übersättigt, so ent der Gleichung:

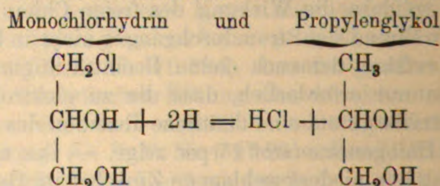
$$\text{III.}\quad 2ZnSO_4 + 2H_2O + 2Cl_2 = ZnCl_2 + Zn(HSO_4)_2 +$$

unterchlorige Säure (HOCl), welche im Sinne von II. auf die W produkte wirkt. Die ebenfalls dadurch entstehende HCl wirkt schüssige HOCl nach I. wieder unter Bildung von freiem Chlo auf Zinkvitriol wieder von Neuem nach III. unter Bildung chloriger Säure reagirt. Aus III. ist ersichtlich, dass zu Anf den übrigen Körpern auch $ZnCl_2$ vorhanden, also ein Theil geleiteten Chlors an Zink gebunden festgelegt ist. Dieses jedoch für den Process nicht verloren, sondern tritt wieder Chlor auf bez. freie Salzsäure, sobald die Lauge durch von her diffundirte Säure schwach schwefelsauer geworden ist. Die Schwefelsäure reagirt auf $ZnCl_2$ nach:



$$ZnCl_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2HCl,$$

also Salzsäure bildend, welche ihrerseits mit freier Unterch (HOCl) wieder freies Chlor gibt. — Ist nach d) eine chlor organische Verbindung, wie beispielsweise Monochlorhydrin des vorhanden, so verläuft bei Gegenwart von nascentem Wass Reaction im Sinne der nachstehenden chemischen Gleichung:



Monochlorhydrin und Propylenglykol

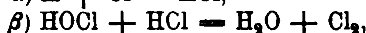
$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2H = HCl + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

(es entsteht hierbei im Allgemeinen das nächst niedrige Glykol) nach c) als Zusätze Gemische der erwähnten Körper verwendet, sowohl die Wirkungen des freien Chlors, wie die des lose g Sauerstoffes im Falle II. neben einander herlaufen. — Im Al lässt sich die Wirkung der Zusätze dahin zusammenfassen, das Halogen sich mit dem Wasserstoff der Wasserstoffprodukte de lyse verbindet und Salzsäure bildet, welche ihrerseits auf die v unterchlorige Säure wieder Chlor bildend einwirkt, welch wieder von Neuem im Sinne der vorstehenden Gleichungen i tritt, so dass man also mit einem anfänglichen schwachen schuss bei Gegenwart von unterchloriger Säure, sobald der ele abgeschiedene Wasserstoff mit Chlor unter Bildung von Sa

Wirkung tritt, immer wieder Chlor zum grossen Theil regeneriren kann. — Der Process lässt sich in nachstehenden Formeln kurz veranschaulichen:



$$\alpha)\ H + Cl = HCl,$$



$$\beta)\ HOCl + HCl = H_2O + Cl_2,$$

welches auf $ZnSO_4$ wieder wirkt unter Bildung von HOCl:



$$ZnCl_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + HCl,$$

welche nach $\beta$) in Reaction tritt.

Zinkmuffelofen. E. Nolte u. F. Benninghoven (D. R. P. Nr. 68 914) wollen eine gleichmässige Vertheilung der Hitze in Muffelöfen dadurch erzielen, dass sie den Generator oben in seiner ganzen Breite durch ein Gewölbe überdecken, in dessen Seitenwandungen zwei Reihen von dicht neben einander stehenden schmalen Brenneröffnungen angeordnet sind [1].

Ballon für Zinkdestillirmuffeln von M. Gallus und H. Reinhold (D. R. P. Nr. 65 656) besteht aus zwei in einander geschobenen Theilen. Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 65 657) wird, um die Gase zu zwingen, auch den unteren Theil zu durchstreichen, an der vorderen Wand der Muffel eine Oeffnung gelassen, welche mit einem Einsatz versehen ist [2].

Gewinnung vom Zink im Schachtofen untersuchte W. Hempel [3]. Versuche ergaben zunächst, dass Zinkstaubbildung durch beigemengte Gase veranlasst wird. Bei der Verdichtung eines gasförmigen Körpers, sei es gasförmiges Zink, Blei oder gasförmiger Schwefel, gasförmiges Naphthalin, gasförmiges Wasser oder irgend welche andere gasförmige Substanz, bilden sich flüssige oder feste zusammenhängende Massen, wenn der Dampf des Gases nicht durch fremde Gase sehr verdünnt ist. Ueberschreitet die Verdünnung des zu verdichtenden Gases eine gewisse Grenze, so scheidet sich je nach der Natur des Gases ein flüssiger oder fester Staub aus, der dann sehr schwer zu zusammenhängenden Massen zu vereinigen ist. Aus einem weiteren Versuch folgt, dass bei der Verdünnung mit fremden Gasen, wie sie beim Verblasen eines Koke mit 50,3 Proc. Kohlenstoff und 22,7 Proc. Zink entstehen, die Gesammtmenge des Zinks bei einer Temperatur von etwa 500° noch gasförmig vorhanden ist. Bei stärkerer Abkühlung erfolgt die Ausscheidung des Zinks sofort in fester Form, und zwar wegen der starken Verdünnung durch fremde Gase in Form von Staub. Hieraus erklärt es sich, warum bei der gewöhnlichen Destillation aus Muffeln oder Röhren stets im Anfange bedeutende Mengen von Zinkstaub gebildet werden und erst nach einiger Zeit tropfenförmiges metallisches Zink auftritt. Anfangs entwickelt sich nämlich aus dem Beschickungsmateriale eine erhebliche Menge von indifferenten Gasen, welche dampfförmig Zink mit sich

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *400.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *118.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 355; gef. einges. Sonderabdr.

führen. Es ist eine durchaus irrthümliche Angabe, dass die Reductionstemperatur des Zinkoxydes höher als der Siedepunkt des Zinks liege. Gerade so wie Eisenoxyd theilweise schon bei ganz niederen Temperaturen, nach Bell schon bei 204° anfangend, reducirt wird, während die völlige Reduction erst bei 900° beendet ist, beginnt auch die Reduction des Zinkoxydes schon bei starker Rothglut, weit unter dem Siedepunkte des Zinks. — Schmelzversuche mit einem kleinen Schachtofen und heisser Luft ergaben, dass fast sämmtliches Zink als Staub erhalten wurde. Der Zinkstaub wurde gepresst und dann destillirt; ohne Zusatz von Kohle erhielt man $^2/_3$ des Zinks als reines Metall. Der Rückstand bestand aus:

| | | |
|---|---|---|
| 41,6 | Proc. | $SiO_2$, |
| 2,93 | „ | $Fe_2O_3$, |
| 0,6 | „ | CaO, |
| 33,6 | „ | Zn, |
| 8,1 | „ | S, |
| 1,05 | „ | $PbS + Ag_2S$. |

Die Arbeit der Metallgewinnung würde in drei Operationen zerfallen: 1) Die Gewinnung des Zinkstaubes im Schachtofen. 2) Die Pressung des Zinkstaubes. 3) Die Destillation oder elektrische Raffination des Zinkstaubes. — Der Schachtofen bietet die Möglichkeit eines ununterbrochenen Betriebes, bei welchem die Unkosten für Herstellung von Muffeln oder Röhren, Vorlagen u. s. w. wegfallen und sich die Unkosten für Brennstoff um ein sehr Bedeutendes vermindern. Während nämlich bei der Erhitzung einer Masse in einer Muffel oder Röhre die Wandung des Gefässes nothwendigerweise eine höhere Temperatur haben muss als der Inhalt desselben, ist das beim Schachtofen gerade umgekehrt, es lässt sich sogar durch Anbringung eines passenden Eisenmantels durch Kühlung die Temperatur des Ofenausfütterungsmateriales so kalt halten, dass ein erhebliches Angreifen durch den Schmelzprocess nicht mehr erfolgen kann. — Die nachfolgende Destillation des Zinkstaubes nach vorgängiger Pressung ermöglicht eine Destillation ohne jede Gasentwickelung in ungefähr dem 20. Theile der Muffeln oder Röhren, die jetzt gebraucht werden. Da das Zink eine sehr starke Tension hat, so muss bei der gewöhnlichen Methode das durch die Reduction des Zinkoxydes gebildete Kohlenoxyd eine sehr erhebliche Menge Zink in Gasform wegführen. Da sich bei der Reduction von Zinkoxyd durch Kohle für jedes Kilogramm gewonnenes Zink 0,43 Kilogrm. Kohlenoxyd bilden, was einem Gasvolum von 344 Liter entspricht, so werden diese etwa 80 Grm. metallisches Zink in Gasform mitführen, welcher Werth in Wirklichkeit viel höher ist, da die Temperatur der Vorleger bei den Destillationsöfen, besonders gegen Ende der Operationen, viel über dem Schmelzpunkte des Zinks liegt. Dieser Zinkverlust wird auch durch Einrichtungen wie den Kleemann'schen Rost nicht vermindert, sondern eher noch erhöht werden. — Ganz abgesehen aber von diesen Verlusten lässt sich die Destillation in viel kürzerer Zeit und bei viel niederer Temperatur ausführen, da das Gemisch von Erz und Kohle, wie es bei der gewöhnlichen

Destillation verwendet wird, ein schlechter Wärmeleiter ist, während der gepresste Zinkstab die Wärme sehr gut leitet. — Ein anderer Vortheil liegt darin, dass das so durch zweimalige Destillation bei niederer Temperatur hergestellte Zink wesentlich reiner sein wird, als das gewöhnliche Rohzink, so dass eine Raffination vor den Walzprocessen mit den damit verbundenen Verlusten unnöthig wird. — Ein unumgängliches Erforderniss für den Schachtofenbetrieb wäre eine ganz sorgfältige Vorbereitung der Erze. Die Erze müssen, gleichgültig, ob man es mit Schwefelverbindungen oder Carbonaten zu thun hat, sorgfältig geröstet werden, wobei die Gichtgase des Hochofens zur Heizung benutzt werden können. In Schliegform vorhandene Erze wird man zweckmässig in Muffelöfen (Grillo- oder Hasenclever'sche) verarbeiten und nach erfolgter Entschwefelung die zum Hochofenprocess zur Schlackenbildung nöthigen Zuschläge geben. Stückerze werden zweckmässig in Schachtöfen (Kiln) vorgeröstet, dann zerkleinert und im Muffelofen todtgeröstet. Das Röstgut muss im Ofen bis zur Schmelzung gebracht werden. Ist es stark eisenhaltig, so muss es zuletzt bei niederer Temperatur mit reducirender Flamme behandelt werden, um einen möglichst grossen Theil des Eisens zu Metall zu reduciren. Sehr zweckmässig würde es sein, im Falle man gut backende Kohle zur Verfügung hat, das abgeröstete Erz, was natürlich in diesem Falle nicht gesintert werden braucht, mit der zu verkokenden Kohle zusammen zu mahlen und mit zu verkoken. Die so erhaltenen Koks dürfen nicht mit Wasser abgelöscht, sondern müssen noch glühend vergichtet werden. Es würde dies nothwendig machen, dass man den Koksofen nach Art der Appolt'schen Oefen mit stehenden Verkokungsräumen construirt und die Sache so einrichtet, dass die gebildeten Koks entweder direct in den Hochofen oder in passende Förderwagen entleert werden können, die dann mittels Aufzügen sofort auf die Gicht des Hochofens gebracht werden. Bedenkt man, welche Wärmeverluste mit dem Abkühlen der Koks verbunden sind, und erwägt man, mit welcher Leichtigkeit in den Eisenhütten grosse Massen von flüssigem Eisen und Stahl oft auf weite Strecken transportirt werden, so verliert der Gedanke, glühende Koks zu fordern, das Befremdliche. Beim Zinkschachtofenbetriebe würden glühende Koks unbedingte Nothwendigkeit sein, da der Ofen in allen seinen Theilen von Wasser völlig freie Gase enthalten muss, weil dieses sonst in energischer Weise das reducirte Metall wieder oxydiren würde. Das Vergichten von glühenden Koks würde es nothwendig machen, den Hochofen mit einer gekühlten Gicht zu versehen, was unter Anwendung eines hohlen Parry'schen Trichterkegels und eines aus hohlen Segmenten zusammengesetzten Trichters leicht ausführbar ist. — Der Hochofen ist mit einem möglichst vollkommenen Winderhitzungsapparate zu versehen. Es ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Winderhitzer leicht gereinigt werden kann, da bei einem in allen seinen Theilen stark reducirende Gase enthaltenden Hochofen das Auftreten von Eisenkohlenoxyd, welches als Gas natürlich durch Staubabscheider nicht

beseitigt werden kann, durchaus möglich ist. Die Bildung von Zinkkohlenoxydgas konnte nicht nachgewiesen werden. Bei stark eisenhaltiger Beschickung muss, wenn man nicht Zinkkoks darstellt, das Eisen vorher reducirt werden, da beim Einbringen von Oxyden der obere Theil des Hochofens das gebildete Zink wieder oxydiren würde. Die beim Hochofenprocess und bei der Zinkkoksdarstellung auftretenden Gase werden mehr als genügend sein, um alle nothwendig werdenden Maschinen und die zur Destillation des gewonnenen Zinks nöthigen Oefen zu beheizen. Die aus dem Hochofen austretenden Gase sind zunächst durch Luftkühlung in eisernen Röhren in ihrer Temperatur auf etwa 50° herabzusetzen; dabei würden Einrichtungen anzubringen sein, um den abgeschiedenen Zinkstaub entleeren zu können. Die völlige Abscheidung des Zinkstaubes würde in sicherster Weise mit einer oder mehreren Gascentrifugen erfolgen, denen man die aus Fig. 62 und 63 ersichtliche Construction geben könnte. *A* ist das Flügelrad, *B* ein gezackter Einsatz, *C* die Sammeltrommel. Der Antrieb des Rades müsste

Fig. 62.

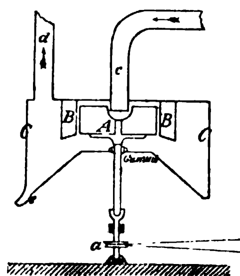
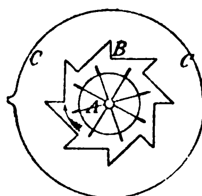



Fig. 63.




von unten erfolgen; das Rad würde zweckmässig, wie dies bei Centrifugen gebräuchlich, in einem beweglichen Lager mit Gummiring geführt sein. Wie weit die Einschaltung eines Sackfilters hinter der Centrifuge zweckmässig sein würde, müsste der Versuch lehren. Der Betrieb des Hochofens müsste continuirlich durch Gasanalysen überwacht werden. wobei die Gase ganz frei von Sauerstoff sein und mit einem Kohlensäuregehalt, der 4 Proc. nicht überschritte, austreten müssten. — Zur Pressung des gebildeten Zinkstaubes würde man sich zweckmässig einer Einrichtung bedienen, bei welcher der Druck bis zu 10 oder 20 Atm. mit einer Spindel mit steiler Schraube schnell erreicht werden könnte, während der letzte Druck, der mit einer ganz geringen Volumverminderung verbunden ist, besser hydraulisch hervorgebracht würde. Die Destillation der gebildeten Zinkstaubcylinder würde am besten aus Röhren erfolgen, die nur um eine geringe Grösse weiter wären, als der Durchmesser der Zinkstaubcylinder ist. Die Vorlagen würden dicht anzusetzen sein, es brauchte keine Oeffnungen für abziehende Gase gelassen werden. Ein Schmelzen der Zinkstaubcylinder erfolgt bei der

Destillation nicht, die Röhren könnten darum nach vorn geneigt eingesetzt werden. Sollte die elektrische Zinkgewinnung ohne zu grosse Kosten ausführbar sein, so würde der gewonnene Zinkstaub auch elektrisch raffinirt werden können. Die elektrische Raffination des Zinkstaubes würde vor der directen Gewinnung aus den Erzen, welche, wie bekannt, von einer Reihe von Erfindern angestrebt wird, den Vortheil haben, dass man es mit einem schon sehr reinen Rohmaterial zu thun hätte; auch würde die nothwendige Spannung unter Ausgang von metallischem Zink natürlich viel geringer sein, als wenn man versuchte, Salze zu zerlegen. — Es sei ferner hervorgehoben, dass ein Hochofen, welcher in der vorgeschlagenen Weise durch seine ganze Höhe mit sehr kohlensäurearmen und wasserfreien Gasen erfüllt ist, die Möglichkeit bietet, gleichzeitig Cyankalium zu gewinnen, für welches ein sehr bedeutender Markt vorhanden ist. Man braucht wahrscheinlich den Möller nur mit Alkalien zu versetzen, um eine ganz erhebliche Bildung von Cyanverbindungen zu veranlassen.

Zinkstaub enthält nach F. Robineau und G. Rollin[1]) häufig Ammoniak.

Um Zink von Schwefel und Arsen zu befreien, empfiehlt H. Lescoeur[2]), dasselbe zuerst mit Salpeter und dann mit Chlorzink zu behandeln. Das Arsen verflüchtigt sich als Arsentrichlorid.

Zinkproben. Die Colorado Scientific Society in Pueblo hat die im Westen der Vereinigten Staaten üblichen maassanalytischen Zinkproben verglichen[3]). Das Verfahren von Schulz und Low ist das geeignetste: Man bereitet sich eine Lösung von Kaliumeisencyanür, indem man 44 Grm. reines Salz in Wasser auflöst und auf 1 Liter verdünnt. Der Titer wird auf folgende Weise bestimmt: Man löse 200 Milligrm. reines Zinkoxyd in einem Becherglase in 10 Kubikcentim. reiner conc. Salzsäure auf. Nun füge man 7 Grm. reines Chlorammonium und ungefähr 100 Kubikcentim. siedendes Wasser hinzu. Man titrire die klare Flüssigkeit mit der Kaliumeisencyanürlösung, bis ein Tropfen, mit einem Tropfen stark verdünnter Lösung von Uranacetat auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, eine braune Färbung zeigt. Man braucht ungefähr 16 Kubikcentim. Kaliumeisencyanür und kann daher ungefähr diese Menge schnell auslaufen lassen, ohne zu probiren, dann muss man aber das Titriren sorgfältig beendigen, indem man nach jedem Tropfen Kaliumeisencyanür die Probe macht. Sobald die braune Farbe eintritt, notire man die an der Bürette abgelesenen verbrauchten Kubikcentimeter und warte einige Zeit, ob die früheren Proben nicht nachträglich auch noch die braune Färbung zeigen. Gewöhnlich wird man eine oder zwei Proben zu viel gemacht haben und man muss dann

---

1) Monit. scient. 1893 S. 138.

2) Compt. rend. 116 S. 58.

3) Report on the technical Determination of Zink. Read before the Colorado Scientific Society in Pueblo, June 11, 1892; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 349.

die Ablesungen an der Bürette corrigiren. Endlich muss man einen ferneren Abzug von der Ablesung an der Bürette um den Betrag an Kaliumeisencyanür machen, der unter gleichen Bedingungen verbraucht wird, um eine braune Färbung hervorzubringen, wenn kein Zink vorhanden ist. Diese Berichtigung beträgt ungefähr zwei Tropfen oder 0,14 Kubikcentim. 200 Milligrm. ZnO enthalten 160,4 Milligrm. Zn und 1 Kubikcentim. der Normallösung entspricht ungefähr 0,01 Grm. Zn oder ungefähr 1 Proc., wenn 1 Grm. Erz zur Probe genommen wird. Man mache sich nun folgende Lösungen: 1) Eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat in Salpetersäure, indem man einen Ueberschuss von Krystallen in concentrirter reiner Säure in einer Flasche schüttelt. Man bewahrt die Lösung in offener Flasche auf. 2) Eine verdünnte Lösung von Chlorammonium, die ungefähr 10 Grm. auf 1 Liter enthält. Beim Gebrauche erhitzt man die Lösung zum Kochen. — Man behandele 1 Grm. Erz in einer Porzellanschale mit der Chloratlösung. Im Anfange bedecke man die Schale nicht und erwärme langsam, bis die Masse sich beruhigt hat und grünliche Dämpfe nicht mehr sich entwickeln. Dann bedecke man die Schale mit einem Uhrglase und erhitze stark bis zur vollständigen Trockne, vermeide aber ein Ueberhitzen. Ein Tropfen Salpetersäure, der am Deckel hängt, schadet nichts. Man lasse hinreichend abkühlen und füge 7 Grm. Chlorammonium, 15 Kubikcentim. starkes Ammoniak und 25 Kubikcentim. heisses Wasser hinzu. Man koche die zugedeckte Mischung eine Minute lang und untersuche mit einem mit einem Endchen Gummischlauch versehenen Glasstabe, ob das Erz an dem Deckel, an den Seiten und auf dem Boden der Schale aufgelöst oder aufgeschlossen ist. Man filtrire dann in ein Becherglas und wasche mehrere Male mit heisser Chlorammoniumlösung aus. Ein blau gefärbtes Filtrat zeigt die Gegenwart von Kupfer an. In diesem Falle füge man 25 Kubikcentim. starker reiner Salzsäure und ungefähr 40 Grm. granulirtes Probirblei zu. Man rühre das Blei in dem Becherglase um, bis die Färbung verschwunden, und noch etwas länger, um sicher zu sein, dass alles Kupfer gefällt ist. Die Lösung, die noch ganz heiss sein soll, ist nun zum Titriren fertig. In der Abwesenheit von Kupfer lässt man das Blei weg und fügt blos Säure zu. $^1/_3$ der Lösung wird bei Seite gestellt und die Hauptmasse wird mit dem Kaliumeisencyanür schnell titrirt, bis der Endpunkt überschritten ist, indem, wie bei der Normalflüssigkeit, das Uran als Indicator benutzt wird. Der grösste Theil der zurückgestellten Menge wird nun hinzugefügt und das Titriren mit grösserer Sorgfalt fortgesetzt, bis der Endpunkt überschritten ist. Dann fügt man den Rest der zurückgestellten Lösung hinzu und titrirt sorgfältig, indem man zwei Tropfen Kaliumeisencyanürlösung auf einmal hinzufügt. Dann corrigire man die Ablesungen an der Bürette genau in derselben Weise wie bei der Normalflüssigkeit. Gold, Silber, Blei, Kupfer, Eisen, Mangan und die anderen Bestandtheile des Erzes sind bei der eben beschriebenen Probe nicht nachtheilig. Cadmium aber verhält sich wie Zink, muss also, wenn es vorhanden ist, zusammen mit

dem Kupfer durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entfernt werden, und man kann zur Bestimmung des Zinks das reichlich angesäuerte Filtrat filtriren, ohne dass man den Ueberschuss von Gas entfernt. Säuren beeinträchtigen die Empfindlichkeit des Uran als Reagens. Es muss daher eine stark verdünnte Lösung von Uranacetat angewandt werden. Wenn die Zinklösung nur schwach sauer ist, so tritt die braune Farbe bei der Endprobe sofort ein und keine frühere Probe wird eine Farbe zeigen. Dagegen wirkt bei den eben angeführten Bedingungen Blei störend und es muss deshalb ein Ueberschuss von Säure angewandt werden. Wenn eine starke Lösung von Uranacetat, die nicht angesäuert ist, als Indicator benutzt wird, so beträgt der Fehler, der durch den Ueberschuss an Säure in der Zinklösung verursacht wird, nur zwei Tropfen Kaliumeisencyanür, kann also vernachlässigt werden, und die braune Färbung tritt so plötzlich auf, dass man zur Bestimmung des Endpunktes selten mehr als eine Probe zu viel macht. — Wenn ein Erz nur wenig Kupfer enthält, so hängt das angewandte granulirte Blei oft in Klumpen zusammen, welche Zinklösung eingeschlossen halten können. Diese Klumpen kann man leicht zerkleinern, nachdem man etwas Kaliumeisencyanür zugesetzt hat. Sie scheinen überhaupt keine merklichen Fehler zu verursachen. Natürlich kann man auch Bleischrot und dünnes Walzblei anwenden und kann dasselbe, nachdem man es mit starker Salpetersäure gereinigt hat, mehrere Male gebrauchen. Es scheint aber einfacher und überhaupt besser zu sein, wenn man granulirtes Blei anwendet, welches man nach dem Gebrauche wegwirft. In Betreff der Wirkung der Salpetersäure hat man gefunden, dass, wenn man 1 Kubikcentim. der starken Säure zu der kochenden Zinklösung zur Titerbestimmung des Kaliumeisencyanürs hinzufügt, kein merklicher Unterschied entsteht.

## Zinn, Wismuth.

Zur Untersuchung von Zinnerz erhitzt Th. Moore[1]) 0,5 Grm. der Probe mit 5 bis 6 Grm. Zinkstaub, löst in Salzsäure, fällt das Zinn mit gekörntem Blei, löst in Salzsäure, setzt Eisenchlorid hinzu und titrirt den Ueberschuss mit Kupferchlorür.

Zinnprüfung. Nach F. Emich[2]) kann man selbst 0,001 Proc. Eisen im Zinn auffinden, wenn man die Farbe der beim Schmelzen an der Luft zuerst auftretenden Oxydschicht beobachtet; es zeigt sich dann ein Stich ins Gelbbraune.

Zur Untersuchung von Zinnschlacke löst H. N. Warren[3]) die Probe in Fluorwasserstoffsäure und Salzsäure, fällt in der einen Hälfte der Lösung Zinn und Antimon mit Schwefelwasserstoff, in der zweiten

1) Chemic. News 67 S. 267.
2) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 345.
3) Chemic. News 67 S. 16.

Hälfte nach Zusatz von viel Oxalsäure nur Antimonsulfid; die Differenz ergibt das Zinn.

Eisenverzinnung. Unreinigkeiten im Eisen erschweren nach J. Bromilow[1]) die Verzinnung.

Weissblech auf der Chicago-Ausstellung[2]). Weissblech an sich heisst tin plate (fer blanc), wenn es nur mit Zinn bekleidetes Eisenblech ist, hat es eine Decke von mit Blei legirtem Zinn, so heisst es tern plate (deutsch eigentlich: dreifach Blech, handelsüblich: Mattblech), ist das Eisenblech aus bei Holzkohlen gefrischtem Eisen hergestellt, heisst es charcoal plate, dagegen aus Puddeleisen coke plate, bei Anwendung von Flusseisen steel plate. Mender oder return heisst das zur Flickung des unvollkommenen Zinnüberzugs zurückgegebene und geflickte Weissblech, waster das zum Verkauf gelangende Ausschussblech.

Zinn aus Weissblechabfällen will Lambatte[3]) durch Ueberleiten von heisser, chlorhaltiger Luft in einem passenden Ofen gewinnen. Es soll sich nur das Zinn als Zinnchlorür verflüchtigen, das Eisen aber durch das Chlor nicht angegriffen werden.

Zum Entzinnen von Weissblechabfällen will W. L. Brockway (D. R. P. Nr. 66 350) dieselben unter Luftabschluss erhitzen; das Zinn soll dann einfach abtropfen. In die Heizkammer eines Ofens wird eine Anzahl von Zinngefässen oder von anderen alten verzinnten Eisen- oder Stahltheilen hineingebracht; haben die Gefässe eine solche Form, wie dieselben gewöhnlich für Früchte, Gemüse u. s. w. benutzt werden, so kann man mehrere hundert Gegenstände gleichzeitig in die Heizkammer hineinbringen. Hierauf wird der Ofen geschlossen und das Eisen der Gefässe oder das andere Metall auf Kirschrothglut oder nahezu auf diese Temperatur erhitzt. Das Zinn schmilzt bei ungefähr 450°, löst sich aber erst bei einer Temperatur von ungefähr 1000° vollständig von dem Eisen oder dem Stahl ab.

Raffiniren von Wismuth. Nach Knörtzer[4]) werden die Edelmetalle, hauptsächlich Gold, dem Wismuth wie dem Blei durch Zink entzogen. Der Zinkschaum, welcher alles Gold und Kupfer enthält, wird mit Salpetersäure gelöst, so dass ausser dem Golde noch etwas Wismuth als Oxyd im Rückstande bleibt. Beim Schmelzen desselben mit etwas Borax scheidet sich das Gold rein ab. Zur Abscheidung des Bleies benützt man den Umstand, dass Legirungen von Blei und Wismuth später erstarren, als reines Wismuth. Durch eine Reihe von Krystallisationen gelingt es, das Blei vollständig zu entfernen. Einen Kupfergehalt entzieht man dem Wismuth, indem man es mit Schwefelnatrium auf eine den Schmelzpunkt des Metalles wenig übersteigende Temperatur erhitzt. Arsenik wird durch Schmelzen des Wismuths in einem offenen Kessel weggeraucht. Man lässt die Temperatur gegen Ende bis 500°

1) Americ. Manufact. 1893, II S. 57.
2) Stahl und Eisen 1893 S. 977.
3) Rev. chim. industr. 1893 S. 26.
4) Bullet. soc. chim. ind. 9 S. 465.

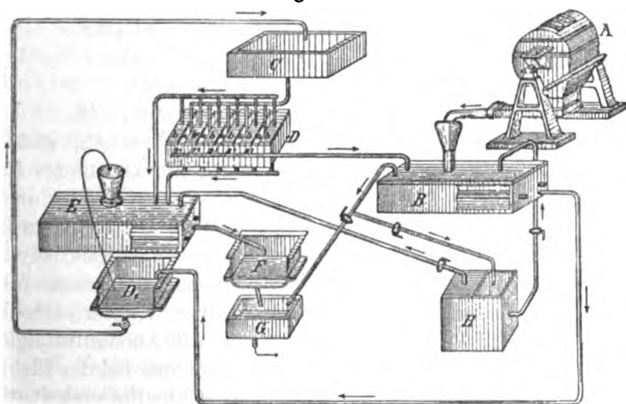
steigen. Auf antimonhaltigem Wismuth bildet sich, wenn es zur dunklen Rothglut erhitzt wird, eine ölige Haut, reich an Antimonoxyd. Von Zeit zu Zeit rührt man mit einem nassen Holze um und entfernt die gebildeten Krusten, um das Antimon vollständig zu entfernen.

Reinigen von Wismuth. Nach E. Matthey[1]) wird das Wismuth zur Entfernung von Arsen über seinen Schmelzpunkt (etwa 500°) erhitzt und fortwährend gerührt, wobei das Arsen als Arsentrioxyd entweicht. Wird Wismuth 6 bis 8 Stunden bei 350 bis 450° zeitweilig mit einem trocknen Holzstabe umgerührt, so scheidet sich das Antimon als Oxyd an der Oberfläche ab. Arsen und Antimon sollen durch dieses einfache Verfahren völlig entfernt werden können.

## Antimon und Arsen.

Elektrolytische Gewinnung von Antimon und Arsen. Das Verfahren von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 67 973) besteht im Wesentlichen darin, dass in der Natur vorkommende oder auf künstlichem Wege erhaltene Sulfide, welche mit Schwefelalkalien lösliche Doppelsalze bilden, durch Behandlung mit Alkali-Sulfiden-Sulfhydraten oder -Polysulfureten in Lösung gebracht und in diesem Zustande der Elektrolyse unterworfen werden. Metalle, welche sich in erster Linie zur Verarbeitung nach dem vorliegenden Verfahren eignen, sind Antimon und Arsen, welche in der Natur in grösseren Mengen als Schwefelverbindungen vorkommen. Das fein gemahlene schwefelarsen- oder schwefelantimonhaltige Erz kommt aus der Mühle *A* (Fig. 64) in das mit

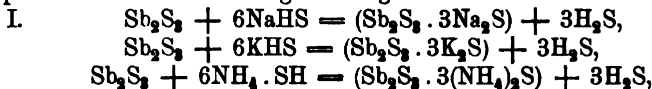
Fig. 64.




Rührwerk versehene Extractionsgefäss *B*. Dieses enthält die Lösung eines Alkalisulfhydrates, welches im Stande ist, nach folgenden Glei-

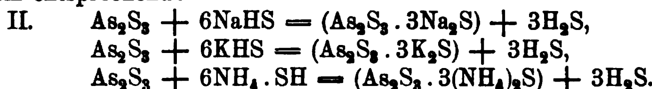
1) Chemic. News 67 S. 63.

chungen die Schwefelverbindungen des Antimons und Arsens aus ihren gepulverten Erzen in Lösung zu bringen:



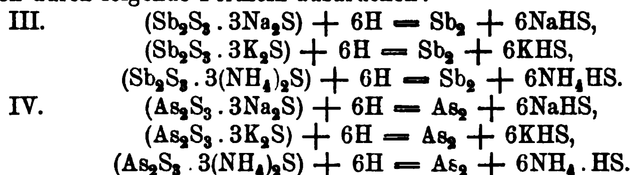
I. $Sb_2S_3 + 6NaHS = (Sb_2S_3 . 3Na_2S) + 3H_2S,$
$Sb_2S_3 + 6KHS = (Sb_2S_3 . 3K_2S) + 3H_2S,$
$Sb_2S_3 + 6NH_4 . SH = (Sb_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 3H_2S,$

dem entsprechend:



II. $As_2S_3 + 6NaHS = (As_2S_3 . 3Na_2S) + 3H_2S,$
$As_2S_3 + 6KHS = (As_2S_3 . 3K_2S) + 3H_2S,$
$As_2S_3 + 6NH_4 . SH = (As_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 3H_2S.$

Die gewonnene Lauge wird in der Nutsche $D_1$ vom extrahirten Erzrückstand getrennt und kommt, nachdem sie in einem Behälter *C* gesammelt wurde, in die Kathodenabtheilungen eines elektrolytischen Fällgefässes *D*, welches durch Diaphragmen in mehrere negative Abtheilungen *a* und mehrere positive Abtheilungen *b* getheilt wurde. Diese Diaphragmen sollen dem Durchgang des Stromes möglichst wenig Widerstand entgegensetzen, dagegen die Diffusion der beiden, in den Elektrodenabtheilungen vorhandenen Elektrolyte nach Möglichkeit verhindern. Dies wird am besten durch rasche Circulation und Anwendung colloidaler Scheidewände, wie z. B. in Gelatine gekochte Asbestpappe, erzielt, welche Diaphragmen jedoch nicht Gegenstand dieses Patentes sind. Die positiven Abtheilungen dieses Fällgefässes sind gasdicht geschlossen und enthalten unlösliche Anoden (Kohle, Platin), während die negativen Abtheilungen offen und mit Metallplatten (Kupfer, Antimon) als Kathoden versehen sind. Der an der Kathode vor sich gehende Fällprocess lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



III. $(Sb_2S_3 . 3Na_2S) + 6H = Sb_2 + 6NaHS,$
$(Sb_2S_3 . 3K_2S) + 6H = Sb_2 + 6KHS,$
$(Sb_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 6H = Sb_2 + 6NH_4HS.$

IV. $(As_2S_3 . 3Na_2S) + 6H = As_2 + 6NaHS,$
$(As_2S_3 . 3K_2S) + 6H = As_2 + 6KHS,$
$(As_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 6H = As_2 + 6NH_4 . HS.$

Es wird daher das extrahirte Antimon vollständig gefällt und zugleich eine Lauge gewonnen, welche im Stande ist, neues Antimon und Arsen aus den Erzen aufzunehmen. Diese Lauge kehrt durch 1, 2, 3, 4, 5 wieder in das Rührwerk *B* zurück, wo sie mit frischem Erz gemengt wird. Der in den Anodenabtheilungen kreisende Elektrolyt richtet sich nach den nach der Extraction des Antimons oder Arsens fallenden Erzrückständen. Enthalten letztere Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel, so kann man als Anodenflüssigkeit ein Alkalichlorid (NaCl, KCl $NH_4Cl$) verwenden, welches bei der Elektrolyse sei es gasförmiges, sei es in der Lauge gelöstes Chlor entwickelt, welches in einem zweiten Rührwerk *E* mit dem auf der Nutsche $D_1$ zurückbleibenden Erzrückstande zusammengebracht wird, wobei die oben erwähnten Metalle in Lösung gebracht und auf der Nutsche *F* von der Gangart getrennt werden. Die Cu, Au, Ag, Bi, Zn, Co, Ni, Hg enthaltende Lösung wird mit dem nach Gleichung I. aus den Extractionsgefässen

entweichenden Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des betreffenden, in grösserer Menge vorhandenen Metalles behandelt. — Ist auf keine derartigen Metalle im Erzrückstand Rücksicht zu nehmen, so kann das entwickelte Chlor anderweitige Verwendung, z. B. für Bleichzwecke finden oder in den Anodenabtheilungen mittels eines passend gewählten Elektrolyten ein den Orts- und Betriebsverhältnissen entsprechender Oxydationsprocess eingeleitet werden, wie z. B. Oxydation von Eisenoxydulsulfat zu Oxydsulfat. — Die zur Einleitung dieses Processes, sowie zum Ersatz der sich ergebenden Verluste nothwendigen Mengen von Schwefelalkalien und etwas Chlor werden in einem elektrolytischen Apparat *H* durch Zerlegung von Alkalichloriden und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Kathodenabtheilung gewonnen. — Das beschriebene Verfahren lässt sich nicht nur auf die in der Natur vorkommenden Arsen- und Antimonsulfurete anwenden, sondern auch für solche Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen, welche auf künstlichem Wege, also beispielsweise durch Fällung aus wässeriger Lösung, erhalten sind. Auf diese Weise kann man z. B. die im Kupferhüttenbetriebe fallenden Steine und Speisen leicht in der Weise verarbeiten, dass man sie aufschliesst, das Arsen und Antimon in Form von Sulfureten ausfällt und alsdann der Elektrolyse unterwirft. — Weisen die Steine und Speisen oder sonstige arsen- und antimonhaltige hüttenmännische Produkte einen hohen Procentsatz an Schwefel auf, so kann man dieselben auch direct durch Behandlung mit Schwefelalkalien in Lösung bringen. — Das Verfahren kann auch zur Gewinnung sämmtlicher anderer Metalle dienen, deren Sulfide mit Alkali-Sulfiden-Sulfhydraten und -Polysulfureten lösliche Schwefelverbindungen geben, und welche in der Natur in hinreichender Menge als Schwefelverbindungen vorkommen oder ohne erhebliche Kosten auf künstlichem Wege als solche zu erhalten sind, besonders Gold, Platin, Tellur, Molybdän, Zinn u. s. w.

Antimongewinnung. Nach R. Köpp & Cp. (D. R. P. Nr. 66 547) wird Antimontrisulfid durch Eisenoxydsalze zersetzt, indem unter Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul und Abscheidung von Schwefel Antimonoxyd in Lösung geht:



$$6FeCl_3 + Sb_2S_3 = 6FeCl_2 + Sb_2Cl_6 + 3S.$$

Die Reaction verläuft quantitativ und ausserordentlich rasch, wenn man etwas freie Salzsäure oder noch besser ein Halogensalz, z. B. Chlornatrium, zusetzt. Die so erhaltene Antimonlösung führt man den durch ein Diaphragma von den Anoden getrennten Kathoden eines elektrolytischen Bades zu, den Anoden dagegen die antimonfreie Eisenchlorürlösung der Kathode. Während nun an der negativen Elektrode das Antimon ausgefällt wird, wird gleichzeitig an der positiven Elektrode das Eisenchlorür oxydirt und zu Eisenchlorid regenerirt. Das Eisenchlorid wird dann wieder zum Lösen der betreffenden Antimonverbindungen benutzt. Anoden und Kathoden können aus Blei sein. Der Elektrolyt wird auf etwa 50° erwärmt und bewegt. Will man das Anti-

mon fest (nicht schwammig) auf der Kathode niederschlagen, so wendet man eine Stromdichte von 40 Amp. auf 1 Quadratm. an.

Handel mit Antimonerzen bespricht Burthe[1]). Es seien: p der Preis von 1000 Kilogrm. Erzen, t der auf trockenem Wege bestimmte Gehalt in Proc., 1 : a der Fabrikationsverlust, wobei a grösser wie 1 ist, c der Metallcours in Francs für 1000 Kilogrm., f die Schmelzkosten und der Hüttengewinn für 1000 Kilogrm. Metall, so kann man die Formel

$$p = \frac{t}{100}\left(1 - \frac{1}{a}\right)(c - f)$$

aufstellen, welche sich bei den meisten Geschäften wird anwenden lassen, und jeder Grubenbesitzer kann sich danach eine annähernde Werthberechnung seiner Erze machen, wobei der Werth von f je nach localen Umständen zwischen 350 und 500 Francs schwankt. Die Niederschlagarbeit mit Eisen lässt aus einem Schwefelmetall mit 72 Proc. Gehalt allemal 68 Proc. Antimon gewinnen und die Hüttenkosten betragen 100 bis 125 Francs für die Tonne.

Nachweis von Arsen. J. Clark[2]) theilt eine Verbesserung des Reinsch'schen Verfahrens mit.

## Sonstige Metalle.

Quecksilber in Russland. In der Nähe der Station Nikitovka der Kursk-Azov-Charkover Eisenbahn befinden sich uralte Halden von ausgebranntem Zinnobererz, welche in alten Tagbauen ihren Ursprung haben und von einem unbekannten Volke, demnach auch aus einer gänzlich unbekannten Zeit stammen. Da die Geschichte Russlands auf 1000jährige Ereignisse zurückgreift, aber von der Quecksilbergewinnung nichts berichtet, muss das Alter der alten Baue ein noch bedeutenderes sein. In der Nähe der erwähnten Eisenbahnstation streichen Sandsteine der Carbonformation aus, welche in Klüften Cinnabarit, und zwar auf bedeutende Erstreckungen führen. Die alten Baue selbst erstrecken sich auf eine Länge von 2 Werst (mehr als 2 Kilom.). Auf dieses ausgedehnte Erzvorkommen wurde im Jahre 1885 die Auerbach'sche Gewerkschaft zur Gewinnung von Quecksilber gegründet, welche schon im Jahre 1886 in geringer Menge Quecksilber zu produciren anfing, um dem jährlichen Bedarf Russlands an Quecksilber, welcher etwa 4000 Pud beträgt, zu genügen. Allein schon das Jahr 1887 zeigt, dass die Produktion gesteigert und der Ueberschuss in das Ausland verführt werden kann, weshalb die Hüttenwerke neu vergrössert worden sind. Das Werk producirte:

1) Annal. des mines 1892 S. 163.
2) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 293; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 293.

| im Jahre | an Erzen Pud | an Quecksilber Pud |
|---|---|---|
| 1887 | 762 300 | 3 910 |
| 1888 | 2 005 300 | 10 060 |
| 1889 | 3 074 500 | 10 200 |
| 1890 | 3 686 700 | 17 840 |

Die Erze (Sandsteine) liefern demnach genau $^1/_2$ Proc. Metall [1]).

Platinvorkommen. A. Inostranzeff [2]) berichtet über die Auffindung einer primären Lagerstätte des Platins am östlichen Abhange des Urals auf dem Berge Solovieff, auf welchem verschiedene Flüsse des platinführenden Beckens von Nijny-Taguilsk entspringen. Es finden sich dort 0,35 Meter dicke Einschlüsse, bestehend aus Chromeisenstein und Serpentin, in welchen Platin in mikroskopisch kleinen Körnern eingebettet ist.

Platinvorkommen. Nach Donald [3]) hat man Platin in geringen Mengen zusammen mit Alluvialgold in Ostcanada entdeckt, aber keinen Versuch gemacht, dasselbe zu gewinnen. In Ontario hat man es in Sandbänken, in dem Sudburydistricte Sperrylit (Pt As) gefunden; derselbe ist aus der theilweisen Zersetzung des Erzes jener Gegend entstanden und verbunden mit Silicaten, Theilchen von Pyrrhotit und Kupferkies und kann durch Behandeln mit Königswasser und Flusssäure davon befreit werden. Eine bemerkenswerthe Menge Platin hat man in Britisch Columbien erhalten. (Vgl. J. 1892. 249.)

Platin und Palladium werden nach E. F. Smith [4]) elektrolytisch aus der Lösung in Gegenwart von Alkaliphosphat und freier Phosphorsäure ausgeschieden, Iridium nicht.

Zur Zerlegung oxydischer Metallverbindungen soll man nach N. Lébédeff (D. R. P. Nr. 66 692 und 68 732) auf eine mit einer Kohlenstoffschicht bedeckte Schmelze derselben eine in diese Schmelze eintauchende Saugevorrichtung wirken lassen, durch welche die in der Schmelze befindlichen Gase angesaugt werden und dadurch das vermittels der Kohlenstoffschicht erzeugte Kohlenoxyd veranlasst wird, in die Schmelze hineinzudiffundiren. (?)

Das Verfahren zum Erhitzen von Metallen behufs späterer Härtung besteht nach S. H. Brown und M. Mc. Barron (D. R. P. Nr. 70 291) darin, dass dieselben längere Zeit in einem geschmolzenen Bade von Kaliumnitrit belassen werden, unter zeitweiligem Ersatz des verbrauchten Nitrits.

Schmelzofen von A. Piat (D. R. P. Nr. 67 044). Der Ofen *A* (Fig. 65 S. 356) trägt den feuerfesten Ring *B* und enthält den inneren Auffangtiegel *D*. Auf Ring *B* ist der Aufsatz *E* aus Blech mit Scharmottefütterung gesetzt, und unten schliesst sich der durchlöcherte Boden *F* aus feuerfestem

1) Russ. Ausstellungsber. f. Chicago.
2) Compt. rend. 116 S. 155.
3) Engin. Mining Journ. 1893 Nr. 9.
4) Amer. Chem. Journ. 14 S. 435.

Material an, der auf dem inneren Tiegel *D* ruht. Das Innere des Tiegels *D* steht mit Boden *F* durch Oeffnung *b* in Verbindung, durch die das Metall fliesst. Die innere Heizzone des Ofens ist zugleich mit dem Auffangtiegel *D* durch Kanäle, die durch Vorsprünge *s* am Boden von *F* entstehen, und mit dem Bodentiegel *F* durch ovale Oeffnungen *o*, sowie durch die freibleibende Ringöffnung *c* verbunden.

Das Verfahren zum Schmelzen von Metallen oder Legirungen mittels des elektrischen Lichtbogens von N. Slawianoff (D.R.P. Nr. 65892) besteht darin, dass die Form oder das darin enthaltene Metall als eine Elektrode wirkt, während die andere durch das schmelzende Metall gebildet wird. Letzteres ist in Stangenform mit einem selbstthätig wirkenden Regler verbunden. (Vgl. S. 286.)

Carborundum. Nach O. Mühlhäuser[1]) wurde von E. G. Acheson der Siliciumkohlenstoff, SiC zuerst hergestellt. 100 Kilogrm. Kohle, 100 Kilogrm. Sand und 25 Kilogrm. Salz werden in einem aus feuerfesten

Fig. 65.

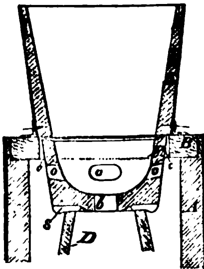
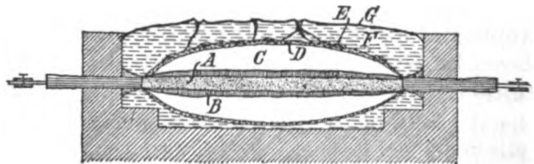



Fig. 66.




Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen, geschmolzen. Ueber dem Troge ist ein Abzug für die bei der Reaction sich entwickelnden Dämpfe und Gase angebracht. Die aus Kohlencylindern bestehenden Elektroden stehen mit dem Strom-Transformator, letzterer mit dem Wechselstrom-Dynamo (Alternating-Current-Dynamo) in Verbindung. In Fig. 66 stellt *A* den unverändert gebliebenen Kohlenwiderstand dar, *B* eine denselben umgebende Graphitzone, *C* die Zone des krystallisirten Siliciumcarbids. *D* ist eine Schicht amorphen Siliciumcarbids, *E* eine zwischen den Schichten *D* und *F* in Nestern vorkommende Zone eines mineralischen Fasermaterials. *F* ist die Zone der wenig veränderten ursprünglichen Mischung, *G* eine harte, aus viel Kochsalz bestehende Schale. Die Carborundumkrystalle sind ausserordentlich hart, so hart, dass man mit denselben (in Form eines schnell sich drehenden Schleifrädchens) Löcher in härtesten Stahl und auch in Korund schneiden kann. Dabei hat das Material die vorzügliche Eigenschaft, dass es den „Temper“ des Stahls nicht zerstört. Die Schnitt-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 485 u. 637.

fläche färbt sich nicht einmal strohgelb. Vorzügliche Resultate erzielt man ferner beim Schleifen von Glas, hartem Porzellan u. s. w. Auf dieser Härteeigenschaft beruht sein hoher Gebrauchswerth. Der Härtegrad des Carborundum liegt zwischen dem des Saphir und Diamant. Es ritzt ersteren, wird aber selbst von letzterem geritzt. Man kann seine Härte als $9^1/_2$ angeben. Der Werth des Carborundum als Abrasivmittel ist ein 3 bis 4 Mal höherer als der des Korunds, da Carborundum in der Zeiteinheit 3 bis 4 Mal mehr Schleifarbeit zu verrichten vermag als Korund.

Künstliche Diamanten. Eisen mit Kohlenstoff gesättigt wurde von H. Moissan[1]) unter starkem Druck abgekühlt, dann in Säure gelöst. In dem zurückbleibenden Kohlenstoff fanden sich sehr kleine diamantähnliche Krystalle. C. Friedel[2]) erhitzte Eisenspäne mit Schwefelkohlenstoff auf 500° und löste dann in Säuren; erhalten wurde wenig schwarzes, Korund ritzendes Pulver. Berthelot[3]) lobt das Verfahren von Moissan.

## Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

Eisenlegirungen. Nach H. Pidot (D. R. P. Nr. 67101) bildet Eisen mit Kupfer Legirungen, Eisensilber und Ferrobronze genannt. Gusseisenabfälle, Späne oder dgl. werden in ein Salzsäurebad eingetaucht, durch welches ein Kohlensäurestrom geleitet wird, um die Bildung von bestimmten Eisenchlorüren und -chloriden zu verhindern. Hierauf wird ein Dampfstrahl durch das Bad getrieben, die Flüssigkeit abgelassen, die Rückstände getrocknet und mit anderen Metallen legirt. Zur Herstellung des sog. Eisensilbers werden Kupfer, Zink und Eisen in etwa folgenden Verhältnissen legirt: Kupfer 40 Proc., Zink 25 Proc., Eisen, wie oben beschrieben vorbereitet, 35 Proc. [4]).

Legirungen bespricht Priwoznik (vergl. S. 212). Siliciumbronze, einges. von der österreichisch-alpinen Montangesellschaft, untersucht von F. Lipp:

| | I | II |
|---|---|---|
| Kupfer | 96,890 | 99,730 |
| Zinn | 1,331 | 0,110 |
| Blei | 0,013 | Sp. |
| Zink | 1,645 | 0,034 |
| Eisen | 0,024 | 0,113 |
| Silicium | 0,004 | 0,025 |
| Phosphor | 0,001 | Sp. |
| Schwefel | Sp. | — |

1) Compt. rend. 116 S. 218; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 202.
2) Compt. rend. 116 S. 224.
3) Compt. rend. 116 S. 226.
4) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 183.

Manganlegirungen, hellklingend, weiss (I), gelblich (II), untersucht von E. Priwoznik, weiss (III) (Mangan-Neusilber), untersucht von Peterson:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Kupfer | 80,28 | 82,25 | 78,16 |
| Mangan | 18,13 | 8,22 | 12,00 |
| Eisen | 0,96 | — | 3,15 |
| Zink | — | 9,53 | 5,90 |
| Nickel | — | — | 0,45 |
| Blei | — | — | 0,034 |

Mangankupfer wurde zuerst von dem um die Nickelindustrie verdienten, i. J. 1849 verstorbenen R. v. Gersdorff an der bestandenen Spiegel- und Smaltefabrik in Schlöglmühl bei Wiener-Neustadt dargestellt. Gegenwärtig wird Manganmetall, Mangankupfer und Manganbronze von der Isabellenhütte bei Dillenburg (Prov. Hessen-Nassau) fabrikmässig erzeugt. Die vorstehend mitgetheilten Analysen beziehen sich jedoch nicht auf die Produkte der genannten Hütte, sondern auf die von Schrötter durch Reduction eines Gemenges von Manganoxyduloxyd und Kupferoxyd mit der entsprechenden Menge Kohle bei starker und anhaltender Glühhitze versuchsweise dargestellten Legirungen, welche, wie aus dem Nickelgehalt des Mangan-Neusilbers hervorgeht, mit Gersdorff'schem Mangankupfer verschmolzen worden sein dürften. Die Legirungen des Mangans mit Kupfer oder mit Kupfer und Zink lassen sich gut hämmern, zwischen Walzen gut strecken und eignen sich, wie Neusilber, zur Erzeugung verschiedener Hausgeräthe, Kunst- und Luxusgegenstände.

Legirungen mit Blei und Silber. Im Jahre 1870 wurden nach Priwoznik Legirungen erzeugt und Musterstücke derselben in Papier aufbewahrt. Ein Theil dieser Legirungen bestand aus Zinn und Blei, ein anderer aus Silber und Blei, welch beide Metalle bei fünf Mustern in folgendem Verhältnisse legirt waren:

| | | | Silber | Blei |
|---|---|---|---|---|
| Nr. 5 | Schmelztemp. | 472° | 2,0 Th. | 8,0 Th. |
| „ 6 | „ | 506° | 2,5 „ | 7,5 „ |
| „ 7 | „ | 540° | 3,0 „ | 7,0 „ |
| „ 8 | „ | 575° | 3,5 „ | 6,5 „ |
| „ 9 | „ | 609° | 4,0 „ | 6,0 „ |

Bei einer kürzlich vorgenommenen Musterung dieser Vorräthe zeigten sich die aus Zinn und Blei bestehenden Legirungen vollkommen unverändert. Dagegen hatten sich die angeführten, mit Nr. 5, 6, 7, 8 und 9 bezeichneten, aus Silber und Blei bestehenden Barren, welche 7 Centim. lang, 2,5 Centim. breit und 7 Millim. dick waren, während ihres mehr als 20jährigen Liegens in eine spröde, aschgraue, erdige Masse verwandelt, die an der Bruchfläche eine röthlich-gelbe Farbe zeigt und sich im Achatmörser zu einem schmutzig-gelben Pulver zerreiben lässt, das unter dem Mikroskop keine metallischen Bestandteile zu erkennen gibt. Die chemische Untersuchung ergab, dass die Veränderung durch

Oxydation des in der Legirung enthaltenen Bleies bewirkt wurde, und zwar zeigt sich bei Nr. 5, 6, 7 und 8 das gesammte in der Legirung enthaltene Blei oxydirt, während sich im Innern des Barrens Nr. 9 ein 2 Millim. dickes, metallisches Band befindet, das von der Oxydation noch nicht betroffen worden ist.

Echte Bronzen, das Giessen und Verarbeiten derselben beschreibt A. Hausding[1]). Die kleineren Bronzegegenstände werden allgemein durch Auftragen von Wachs und Lackfarbe künstlich patinirt. Echte Patina wird durch häufiges Ueberwischen mit wenig Oel oder mit der Hand verbessert.

Ueber die Erstarrungspunktserniedrigungen von Cadmium, Wismuth und Blei, wenn sie mit anderen Metallen legirt sind, von C. T. Heycock und F. H. Neville[2]).

Weissmetalllegirungen der französischen Ostbahn[3]); dieselbe verwendet: 1) Legirung zur Bekleidung der Excenterbügel sowie der Vertheilungsschieber; 2) Legirung für die meisten Lokomotiv- und Tenderachslagerschalen und für die Gleitbacken der Kreuzköpfe; 3) Legirung für die Metallgarnitur der Stopfbüchsen; 4) Legirung für die Lagerschalen der Wagen und zur Ausfütterung der Lager an denjenigen Lokomotiven und Tendern, wo grosse Geschwindigkeit oder bedeutender Druck eine äusserste Herabminderung der Reibungscoëfficienten erfordern. Die Legirungen bewähren sich zu voller Zufriedenheit; die letztgenannte, welche den geringsten Reibungscoëfficienten hat, ist jedoch so theuer, dass ihre Anwendung nach Möglichkeit beschränkt wird. Das verwandte Blei ist gewöhnliche Handelswaare, deren spec. Gew. nicht unter 11,35 sein darf; an Arsenik muss es unter $1^0/_{00}$, an Antimon unter $5^0/_{00}$, an fremden Beimengungen insgesammt unter 1 Proc. enthalten. Für Zinn ist ein spec. Gew. von 7,29 vorgeschrieben; fremde Bestandtheile (wesentlich Kupfer und Eisen) dürfen nur bis zu $^1/_2$ Proc. vorhanden sein. — Die Legirung Nr. 1 hat 10 Proc. Zinn, 70 Proc. Blei und 20 Proc. Antimon. Man erhält sie in einer einzigen Schmelzung in jeweiligen Mengen von 350 Kilogrm. Das Antimon wird zunächst allein eingeschmolzen bei einer Temperatur von rund 550°. Während dessen werden Zinn und Blei zusammengeschmolzen, und zwar bei 380 bis 400°; alsdann wird das Antimon hineingegossen, und das Gemisch nach sorgsamem Umrühren in Stäbe von 10 bis 12 Kilogrm. Gewicht gegossen. Während dessen soll die Temperatur auf 500 bis 560° gehalten werden, was leicht durch die Färbung des geschmolzenen Metalles festzustellen ist; diese ist nämlich weiss bis leicht orange. Die gewonnene Legirung besitzt eine Zugfestigkeit von 5,5 bis 6,5 Kilogrm.-Quadratmillim.; ihr Preis stellt sich unter heutigen Verhältnissen auf

1) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. 1893 S. 222.
2) Proc. Chem. Soc. 1892 S. 145; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Ref. 1893 S. 83.
3) Rev. Générale des Chemins de Fer 1893 S. 102.

61,4 Mark für 100 Kilogrm. — Die Legirung Nr. 2 aus 10 Proc. Kupfer, 65 Proc. Blei, 25 Proc. Antimon, wird ebenfalls in einem Guss hergestellt, in Mengen von je 300 Kilogrm. Hier wird zunächst das Kupfer allein eingeschmolzen bei einer Temperatur von etwa 1150°; in die Schmelze wirft man die Antimonstücke, die zuvor auf der Schmelzherdplatte vorgewärmt sind. Während der Zeit wird bei rund 450° das Bleibad vorbereitet, und in dieses die vorerwähnte Mischung hineingegossen; darauf verfährt man, wie unter Nr. 1 beschrieben. Die geeignetste Temperatur für den Guss ist 850 bis 900°; auch diese ist am Aussehen der geschmolzenen Masse festzustellen, welche veilchenblaue Färbung zeigen muss. Die Zugfestigkeit der Legirung schwankt zwischen 4,5 und 5,5 Kilogrm.-Quadratmillim.; ihr Preis stellt sich auf 56,9 Mark für 100 Kilogrm. — Die Legirung Nr. 3 aus 12 Proc. Zinn, 80 Proc. Blei und 8 Proc. Antimon wird entsprechend der unter Nr. 1 erwähnten zubereitet. Indessen ist wegen des geringeren Antimongehaltes die Gusstemperatur etwas niedriger, und zwar 450 bis 500°; zwischen diesen Grenzen zeigen versuchsweise gegossene Stäbe weisse Färbung mit strohgelbem Anflug. Die Zugfestigkeit dieser Legirung beläuft sich auf 6,5 bis 7,5 Kilogrm.-Quadratmillim. Je in der einen oder anderen Form kosten 100 Kilogrm. 70,9 Mark oder 54,5 Mark. — Die Legirung Nr. 4 enthält 83,4 Proc. Zinn, 11,1 Proc. Antimon und 5,5 Proc. Kupfer. Hier muss wegen der sehr verschiedenen Schmelzpunkte der Metalle ein doppeltes Vergiessen vorgenommen werden. Bei der ersten Schmelzung vereinigt man 66,7 Proc. Zinn, 22,2 Proc. Antimon und 11,1 Proc. Kupfer. Kupfer und Antimon werden zusammengeschmolzen, wie unter Nr. 2 beschrieben, und dann in das auf 250 bis 280° erhitzte Zinnbad gegossen. Nach sorgsamem Umrühren wird die Schmelze bei 450 bis 500° in Stäbe gegossen; diese müssen an den Rändern glänzendes Weiss und in der Mitte ein mattes Weiss mit Orangeanflug zeigen. Um dann die endgültige Mischung zu erhalten, muss man die so erhaltenen Stäbe mit gleichen Mengen reinen Zinns zusammenschmelzen. Der schliessliche Guss erfolgt wieder bei der zuvor genannten Temperatur. Die Zugfestigkeit der Legirung hält sich zwischen 7,5 und 8,5 Kilogrm.; ihr Preis beläuft sich auf etwa 178,2 Mark für 100 Kilogrm.

Magnesium-Zink-Eisen zur Herstellung von Blitzlicht. H. N. Warren[1]) gibt 5 Kilogrm. Zink in einen Graphittiegel, durch dessen Boden ein Kohlenstab geht, fügt Natriummagnesiumchlorid hinzu und unterwirft das Ganze der Einwirkung eines Stromes von etwa 50 Volt. Das Zink nimmt das frei gewordene Magnesium auf, während von der anderen Elektrode Chlor entweicht. Wenn eine Legirung mit etwa 70 Proc. Magnesium entstanden ist, so unterbricht man den Strom und gibt eine geringe Menge Eisenchlorür hinzu. Es erfolgt nun weitere Einwirkung unter Freiwerden von Eisen, das sich zu etwa 12 Proc. mit

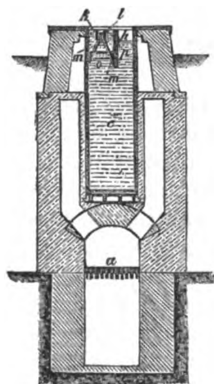
1) Chemic. News 67 S. 78.

dem Zink und Magnesium legirt. Die Legirung ist so spröde, dass man sie leicht sehr fein pulvern kann.

Plattiren von Metallen nach E. Goll und Vatcky (D.R.P. Nr. 70677). Zum Plattiren eines Metalles mit einem Metalle von niedrigerem Schmelzpunkt wird das leichter schmelzende Metall mit einer leichter schmelzenden Löthschicht als das schwerer schmelzende Metall überzogen und das Zusammenschmelzen der beiden Löthschichten durch leichte Erwärmung des schwerer schmelzenden Metalles bewirkt. Die durchdringende Wärme bringt hierbei die leichtflüssigere Löthschicht zum Schmelzen.

Die Vorrichtung zum Verzinken der Blechtafeln von G. Retterer (D. R. P. Nr. 66137) besteht aus einem gusseisernen Behälter *c* (Fig. 67), der in einer Feuerung *a* eingebaut ist und ringsum von den Feuergasen umspült wird. In seinem oberen Theile ist er durch eine Zwischenwand *h* in zwei Abtheilungen getheilt. *k* und *l* sind zwei an drehbaren Armen *m* befestigte Schienen. Der Behälter *c* ist zum grössten Theil mit Blei gefüllt. Auf diesem schwimmt in der Abtheilung *o* das Zink, dessen Oberfläche mit Salmiak bedeckt ist. Die zu verzinkende Blechtafel wird mittels Zangen in die Abtheilung *p* gebracht, niedergedrückt und unter der Scheidewand *h* hinweg nach der Abtheilung *o* geführt. Vermöge ihres geringeren Gewichtes steigt sie auf, drückt die beiden Schienen auseinander, wodurch gleichzeitig zwischen diesen eine salmiakfreie Oberfläche geschaffen wird, und kann mit Zangen ergriffen und aus dem Bade entfernt werden.

Fig. 67.



Verzinken. Nach C. J. Mestern (D. R. P. Nr. 67927) werden die eisernen Gegenstände zunächst in einem Salzsäurebad gebeizt, sodann in einem wässerigen Salmiakbad abgespült und gelangen hiernach sofort in ein Zinkbad, dessen Decke durch Mischung von 15 Th. Salmiak mit 1 Th. Zinkchlorid hergestellt ist. Hierdurch erhalten die verzinkten Gegenstände ein blankes, silber- oder zinnähnliches Aeussere.

Vorrichtung zum Uebertragen von Weissblech aus dem Walzkessel auf den Rechen von D. Edwards (D. R. P. Nr. 66736).

Vorrichtung zum Auftragen von Emailschlempe von Eugen v. Rath (D. R. P. Nr. 70270).

Die Marmorirmaschine vom Eisenhüttenwerk Thale (D. R. P. Nr. 69915) dient dazu, flüssiges Email in Tropfen auf die zu emaillirenden Gegenstände zu schleudern. Sie besteht im Wesentlichen aus der rotirenden Walze, welche auf ihrer Oberfläche mit Borsten versehen ist und mit denselben in einen mit flüssigem Email gefüllten Behälter taucht.

Emailliren von Geschirren. Nach C. F. Bellino (D. R. P. Nr. 65 450) werden die Gegenstände mit Emailmasse bestrichen, welche sodann an den Rändern und anderen hervorstehenden Theilen wieder entfernt wird. Nach Fertigstellung des Emailüberzuges werden die freigelassenen Stellen durch Abschleifen gereinigt, polirt und auf galvanischem Wege mit einer Nickel-, Kupfer-, Silber- oder anderen Metallschicht versehen.

Zur Befestigung von Glaskörpern auf Metall werden nach Rudolf & J. K. Simm (D. R. P. Nr. 70 385) die an ihrer Rückseite mit einer Vertiefung und einem aus derselben vorstehenden Metallstreifen versehenen Glaskörper auf diesen Vertiefungen entsprechende, in der Metallblechunterlage hergestellte, geschlitzte Erhöhungen gesetzt. Durch Breitdrücken der durch die Schlitze dieser Erhöhungen hindurchtretenden Theile wird der Metallstreifen derart befestigt, dass der Glaskörper sich nicht verdrehen kann, und dass die umgebogenen Theile der Metallstreifen über die Rückseite der Blechunterlage nicht hervortreten.

Galvanische Ueberzüge auf nichtleitende Gegenstände. Nach J. G. Bauer (D. R. P. Nr. 65 819) werden in die Hohlform Metallketten eingelegt, deren Glieder beim Ausgiessen der Form mit Wachs oder Gyps an den tiefgelegenen Stellen des mit einem galvanischen Ueberzug zu versehenden Gusskörpers zu Tage treten und hierdurch Ansatzstellen für den Niederschlag bilden. Bei bereits fertig gegossenen Körpern werden diese an verschiedenen Stellen angebohrt und in die entstandenen Vertiefungen mit Köpfen oder Verbreiterungen versehene Drähte derartig eingesetzt, dass das verbreiterte Ende des Drahtes an den tiefgelegenen Punkten des Körpers zu Tage tritt, während das andere Ende mit der Hauptstromleitung verbunden wird.

Metallfärbung. Nach E. von Brauk (D. R. P. Nr. 66 797) wird das zu färbende Metall zunächst in eine Lösung von folgender Zusammensetzung getaucht. Baumwolle wird mit Salicylsäure getränkt, getrocknet, in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und sodann mit doppeltchromsaurem Kali versetzt. Diese Lösung wird mit einer zweiten Lösung vermischt, die aus in rauchender Salpetersäure gelöstem Messing und Natronsalpeter besteht. Nachdem der zu färbende Metallgegenstand in dieser mit Wasser verdünnten Lösung die gewünschte Farbe erhalten hat, wird er in Sodalösung getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet. Um ein schönes Roth zu erzielen, legt man den Metallgegenstand während des Färbens zwischen blanke Metallstücke.

Zum Färben von Metallblättern werden dieselben nach J. Rosenthal (D. R. P. Nr. 65 470) einzeln oder in dünnen Päckchen zwischen Blätter oder Platten aus Metall, Papier, Stoff, Glimmer oder sonstigen Stoff eingelegt oder auch in grösserer Menge ohne die erwähnten Zwischenlagen unmittelbar auf einander liegend einer gleichmässigen, mehr oder weniger starken Erhitzung ausgesetzt, wobei die Zwischenlagen zwecks Erzeugung bestimmter Muster und Farben mit

verschiedenen Substanzen versehen sein können, welche entweder Interferenzfarben hervorrufen oder als Farbstoffe wirken.

Rostmalerei auf Eisen und Stahl. Nach E. Nicolaus (D. R. P. Nr. 66 805) werden die nach dem Pat. 61 327 mit Rostmalerei versehenen Gegenstände gut getrocknet und in einem nicht ganz mit Imprägnirungsflüssigkeit gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefäss einem hohen Drucke (8 bis 10 Atm.) einige Stunden ausgesetzt, wodurch die Imprägnirungsflüssigkeit in das Innere derselben dringen und vorzüglich haften soll.

## Neue Bücher.

L. Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung, 2. Abtheilung: Vom Mittelalter bis zur neuesten Zeit. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)

Die vorliegenden ersten beiden Lieferungen behandeln das 16. und 17. Jahrhundert. Unter den Schriftstellern des 16. Jahrhunderts ragt besonders Agricola hervor. Es werden dann die Oefen, Blasebälge, Stücköfen, Hochöfen, die Stahlbereitung und die Eisengiesserei des 16. Jahrhunderts eingehend beschrieben. Wie die erste Abtheilung dieses schönen Werkes (vgl. J. 1887. 478), so ist auch die vorliegende zweite in jeder Beziehung empfehlenswerth.

A. Classen: Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. 3. Auflage. (Julius Springer, Berlin.)

E. F. Dürre: Anlage und Betrieb der Eisenhütten. 3 Bde. (Leipzig, Baumgärtner.)

Ludwig: Ueber Aluminium. (Berlin, R. Friedländer & Sohn.)

Vorliegende kleine Schrift gehört zum vierten Bande der Abhandlungen und Vorträge aus dem Gesammtgebiete der Naturwissenschaften von E. Huth. Dieselbe ist anscheinend nur für Laien bestimmt.

C. Menzel: Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1892 (Freiberg, Craz & Gerlach). Preis 6 M.

Der vorliegende Band enthält Mittheilungen über Schwefelsäureconcentration, Dampfgebläse, elektrische Kraftübertragung, Beaufsichtigung des Grubenbetriebes bei den Steinkohlenwerken und schliesslich eine grosse Menge statistischer Mittheilungen; er sei der Beachtung bestens empfohlen.

H. Wedding: Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)

## Statistik.

Uebersicht über die Produktion der preussischen Hütten in den Jahren 1888 bis 1892. (Siehe Tabelle S. 364.)

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusammen Roheisen | 3 098 756 | 3 218 719 | 3 288 368 | 3 288 441 | 3 439 081 | 142 832 232 | 163 746 028 | 196 510 082 | 175 329 432 | 170 062 203 |
| Zink | 133 280 | 135 972 | 139 056 | 139 147 | 139 725 | 43 578 005 | 49 334 086 | 62 296 438 | 62 467 636 | 54 973 148 |
| Blei | 89 847 | 90 809 | 91 133 | 87 373 | 87 983 | 22 971 754 | 23 036 212 | 22 850 823 | 21 147 268 | 18 429 477 |
| Glätte | 3 208 | 2 373 | 2 907 | 2 246 | 2 634 | 804 948 | 605 976 | 761 811 | 570 040 | 612 570 |
| Kupfer | 18 905 | 21 668 | 21 779 | 21 236 | 21 559 | 27 624 088 | 24 655 217 | 25 720 253 | 24 411 640 | 21 534 889 |
| Kupferstein | 977 | 263 | 792 | 547 | 625 | 341 021 | 101 068 | 263 853 | 172 599 | 98 520 |
| | Kilogrm. | Kilogrm. | Kilogrm. | Kilogrm. | Kilogmr. | | | | | |
| Silber | 259 504,34 | 256 323,81 | 260 824,14 | 277 545,90 | 301 374,38 | 32 855 892 | 32 281 411 | 36 187 865 | 37 019 320 | 35 145 658 |
| Gold | 195,95 | 179,37 | 127,67 | 100,3136 | 115,82 | 548 633 | 501 990 | 357 179 | 279 159 | 324 266 |
| Nickel: | Tonnen | Tonnen | Tonnen | Tonnen | Tonnen | | | | | |
| a) rein. Nickelmetall | 228 | 282 | 434 | 594 | 747 | 1 168 000 | 1 196 415 | 1 867 130 | 2 757 620 | 2 989 250 |
| b) Nickelspeise | — | — | — | — | 21 | — | — | — | — | 22 889 |
| Blaufarbwerkprod. | 36 | 38 | 40 | 44 | 54 | 529 500 | 754 340 | 789 760 | 794 959 | 959 636 |
| | Kilogrm. | Kilogrm. | Kilogrm. | Kilogrm. | Kilogrm. | | | | | |
| Cadmium | 4 794 | 5 067 | 4 157 | 2 797 | 3 200 | 22 855 | 17 745 | 15 154 | 9 874 | 11 400 |
| | Tonnen | Tonnen | Tonnen | Tonnen | Tonnen | | | | | |
| Zinn (Handelswaare) | — | — | — | 238 | 644 | — | — | — | 431 110 | 1 162 880 |
| Zinnsalz (Chlorzinn) | 220 | 340 | — | — | — | 137 500 | 207 400 | — | — | — |
| Antimon (Legirung.) | 69 | 161 | 115 | 165 | 210 | 32 733 | 74 580 | 67 596 | 95 000 | 92 423 |
| Mangan (u. Legir.) | 14 | 16 | 24 | 33 | 39 | 40 900 | 43 200 | 59 331 | 77 700 | 87 300 |
| Uranpräparate | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Arsenikalien | 842 | 846 | 817 | 812 | 592 | 175 758 | 172 660 | 164 433 | 165 516 | 110 959 |
| Schwefel | 2 270 | 2 133 | 1 604 | 1 721 | 1 850 | 237 350 | 235 006 | 160 390 | 186 112 | 199 314 |
| Schwefelsäure | 297 062 | 319 574 | 340 512 | 343 826 | 360 156 | 9 397 482 | 10 097 329 | 10 986 258 | 11 752 743 | 10 891 156 |
| Eisenvitriol | 8 517 | 7 245 | 6 384 | 7 682 | 7 778 | 252 129 | 204 697 | 159 618 | 205 377 | 166 769 |
| Kupfervitriol | 1 618 | 1 700 | 2 182 | 1 285 | 1 338 | 537 009 | 693 897 | 868 202 | 436 129 | 380 226 |
| Gemischter Vitriol | 175 | 243 | 281 | 223 | 167 | 21 624 | 29 071 | 33 207 | 26 893 | 22 624 |
| Zinkvitriol | 772 | 1 417 | 1 944 | 2 405 | 2 748 | 41 668 | 81 173 | 113 831 | 146 467 | 163 544 |
| Nickelvitriol | 28 | 27 | 26 | 44 | 44 | 5 000 | 5 000 | 33 000 | 56 000 | 56 000 |
| Farbenerden | 687 | 1 158 | 1 659 | 1 813 | 2 082 | 71 077 | 122 466 | 135 540 | 143 454 | 161 282 |
| Zusammen | | | | | | 284 224 158 | 308 196 967 | 360 401 754 | 338 682 048 | 318 657 783 |

**Zusammenstellung der Produktion an Thomasstahl in den verschiedenen Ländern von 1878 ab.**
**In Tonnen.**

| Jahr | England | Deutschland und Luxemburg | Oesterreich | Frankreich | Belgien | Russland | Verein. Staaten | Gesammt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1878 | 20 | — | — | — | — | — | — | 20 |
| 1879 | 1 150 | 1 782 | — | — | — | — | — | 2 932 |
| 1880 | 10 000 | 18 180 | 13 754 | 4 771 | 3 295 | — | — | 50 000 |
| 1881 | 46 120 | 200 000 | 54 700 | 10 480 | 14 200 | 10 500 | — | 336 000 |
| 1882 | 109 364 | 235 132 | 64 214 | 12 306 | 16 672 | 12 312 | — | 450 000 |
| 1883 | 122 380 | 328 909 | 85 593 | 38 229 | 27 399 | 31 863 | — | 634 373 |
| 1884 | 179 000 | 440 000 | 80 300 | 113 000 | 31 700 | 20 000 | — | 864 000 |
| 1885 | 145 707 | 548 252 | 69 262 | 130 582 | 21 056 | 30 458 | — | 945 317 |
| 1886 | 258 466 | 784 212 | 99 647 | 122 711 | 27 938 | 20 657 | — | 1 313 631 |
| 1887 | 435 046 | 1 167 702 | 142 409 | 210 301 | 50 777 | 17 836 | — | 2 024 071 |
| 1888 | 408 594 | 1 137 632 | 138 438 | 222 333 | 31 937 | 14 300 | — | 1 953 234 |
| 1889 | 493 919 | 1 305 887 | 175 755 | 222 392 | 47 037 | 29 562 | — | 2 274 552 |
| 1890 | 503 400 | 1 493 157 | 202 315 | 240 638 | 46 445 | 39 349 | 77 779 | 2 603 083 |
| 1891 | 436 261 | 1 779 779 | 221 212 | 255 401 | 38 793 | 38 973 | 110 116 | 2 880 535 |
| 1892 | 406 839 | 2 013 484 | 288 122 | 287 528 | 56 274 | 58 664 | 91 729 | 3 202 640 |
| | 3 586 226 | 11 454 108 | 1 635 721 | 1 870 672 | 413 523 | 384 474 | 279 624 | 19 532 656 |

Oesterreichs Hütten lieferten im Jahre 1892 (vgl. J. 1892. 282):

| | |
|---|---|
| Gold . . . . . . . . . . . | 12,96 Kilogrm. |
| Silber . . . . . . . . . . . | 36658,15 " |
| | Hektokilogrm. = Metercentner |
| Quecksilber . . . . . . . . . . . | 5 424 |
| Kupfer . . . . . . . . . . . . | 8 369 |
| Kupfervitriol . . . . . . . . . . | 1 331 |
| Frischroheisen . . . . . . . . . . | 5 300 551 |
| Gussroheisen . . . . . . . . . . | 1 007 353 |
| Blei . . . . . . . . . . . . . | 72 519 |
| Glätte . . . . . . . . . . . . | 25 202 |
| Nickel und Kobalt . . . . . . . . | 1,5 |
| Nickelvitriol . . . . . . . . . . | 43 |
| Zink . . . . . . . . . . . . . | 52 366 |
| Zinn . . . . . . . . . . . . . | 723 |
| Wismuth . . . . . . . . . . . . | 5,5 |
| Antimon . . . . . . . . . . . . | 1 143 |
| Uranpräparate . . . . . . . . . . | 24,6 |
| Schwefel . . . . . . . . . . . . | 533 |
| Vitriolstein . . . . . . . . . . . | 12 096 |
| Schwefelsäure und Oleum . . . . . | 110 383 |
| Alaun . . . . . . . . . . . . . | 10 956 |
| Eisenvitriol . . . . . . . . . . . | 10 846 |
| Mineralfarben . . . . . . . . . . | 20 223 |

Bergwerke und Hütten Belgiens lieferten im Jahre 1891:

| | Tonnen | Werth Frcs. |
|---|---|---|
| Eisenerze . . . . . . . | 202 204 | 1 172 700 |
| Bleierze . . . . . . . | 70 | 8 100 |
| Zinkerze . . . . . . . | 14 280 | 1 053 400 |

| | | Tonnen | Werth Frcs. |
|---|---|---|---|
| Pyrit | | 1 990 | 19 100 |
| Manganerze | | 18 498 | 254 600 |
| Roheisen | | 684 126 | 38 318 000 |
| Stabeisen | | 497 380 | 72 602 000 |
| Stahl | | 206 305 | 29 111 000 |
| Zink | | 85 999 | 48 271 000 |
| Blei | | 12 698 | 3 895 000 |
| Silber | Kilogrm. | 33 950 | 5 562 000 |

In Betrieb standen 19 Eisenhütten mit 28 Hochöfen; 64 Eisen-Raffinirwerke mit 485 Puddel-, 214 Glüh- und 212 anderen Oefen; 9 Stahlhütten mit 6 Martinöfen, 12 Convertern, 36 Glühöfen; 11 Zinkhütten mit 307 Destilliröfen; 3 Bleihütten mit 16 Hoch-, 3 Flammöfen und 4 Treibherden.

Die Hütten Frankreichs lieferten im Jahre 1890:

| | | |
|---|---|---|
| Gold | 200 | Kilogrm. |
| Silber | 71 117 | „ |
| Blei | 4 587 | Tonnen |
| Kupfer | 2 306 | „ |
| Zink | 19 372 | „ |
| Antimon | 843 | „ |
| Aluminium | 37 | „ |

Aluminium wurde mit Hülfe der Elektricität in den Departements Isère und Oise producirt. Das Hüttenwerk Salindres (Departement Gard) war im Jahre 1890 nicht im Betriebe. Die Produktion hat gegen 1889 um 22 Tonnen zugenommen.

Italiens Bergwerks- und Hüttenproduktion im Jahre 1891.

| Bergbau. | | | Hütten, Salinen. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Eisenerz | Tonnen | 216 486 | Roheisen, 8 Hochöfen | Tonnen | 11 930 |
| Manganerz | „ | 2 429 | Stabeisen | „ | 152 668 |
| Kupfererz | „ | 53 059 | Stahl | „ | 75 925 |
| Zinkerz | „ | 120 685 | Blei | „ | 18 500 |
| Bleierz | „ | 30 233 | Silber | Kilogrm. | 37 600 |
| Silbererz | „ | 2 006 | Gold | „ | 283,96 |
| Golderz | „ | 7 729 | Kupfer u. Legirungen | Tonnen | 5 977 |
| Antimonerz | „ | 782 | Quecksilber | „ | 330 |
| Eisenkies | „ | 19 868 | Antimon | „ | 218 |
| Schwefel | „ | 359 528 | Seesalz | „ | 347 274 |
| Steinsalz | „ | 31 285 | Quellsalz | „ | 9 258 |
| | | | Raffinirter Schwefel | „ | 59 396 |
| | | | Gemahlener „ | „ | 95 215 |
| | | | Borsäure | „ | 1 775 |
| | | | Borax | „ | 2 056 |

Schweden im Jahre 1891. In 155 Hochöfen wurden 490 913 Tonnen Roheisen erblasen. Die sonstigen Gruben förderten in Tonnen: 2680 Golderze, 15 044,3 Blei- und Silbererze, 21 882,8 Kupfer-, 483,4 Nickelerze, 243,6 Kobalterze, 61 591,4 Zinkerze, davon Ammeberg allein 42 314, 9079,7 Manganerze und 1659 Schwefelkies. Die Edelwerke ergaben 109,58 Kilogrm. Gold, 5748,2 Kilogrm. Silber und 664,2 Tonnen Kupfer. Auch wurden 301 Tonnen Messing, 483,4 Tonnen Nickelerze und 12,0 Tonnen Pulvernickel gewonnen. — 3 Anlagen producirten 308,2 Tonnen Kupferwaaren und 14 dergleichen 143,5 Tonnen Gussprodukte aus anderem Metall wie Eisen. Hauptsächlich zu Sala wurden 288,7 Tonnen Frisch- und Raffinadblei und 10,37 Tonnen Antimonblei gewonnen.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Deutschland | — | — | — | 192 794 | 182 086 | 192 000 |
| Oesterreich-Ungarn | 2 198 | 2 104 | 2 284 | 52 651 | 50 613 | 52 598 |
| Schweden | 74 | 88 | 110 | 4 267 | 4 180 | 3 658 |
| Norwegen | — | — | — | 5 147 | 5 539 | 5 665 |
| Italien | 150 | 150 | 150 | 8 108 | 8 108 | 8 108 |
| Spanien | — | — | — | 51 502 | 51 502 | 51 502 |
| Türkei | 10 | 10 | 10 | 1 323 | 1 323 | 1 323 |
| Frankreich | 400 | 185 | 200 | 80 948 | 71 117 | 71 117 |
| Grossbritannien | 97 | 4 | 101 | 9 522 | 9 075 | 9 075 |
| Britisch-Nordamerika | 1 949 | 2 506 | 2 506 | 11 925 | 12 464 | 12 464 |
| Südamerikanische Staaten: | | | | | | |
| Argentinien | 123 | 123 | 123 | 14 680 | 14 680 | 14 918 |
| Columbia | 5 161 | 5 416 | 5 224 | 14 725 | 19 971 | 31 232 |
| Bolivia | 90 | 101 | 101 | 263 506 | 301 112 | 372 666 |
| Chile | 2 162 | 2 162 | 2 162 | 123 696 | 123 696 | 72 185 |
| Brasilien | 670 | 670 | 659 | — | — | — |
| Venezuela | 2 765 | 2 512 | 1 504 | — | — | — |
| Britisch-Guiana | 843 | 1 693 | 2 708 | — | — | — |
| Holländisch-Guiana | 680 | 668 | 668 | — | — | — |
| Französisch-Guiana | 825 | 825 | 825 | — | — | — |
| Peru | 140 | 104 | 113 | 68 575 | 65 791 | 74 879 |
| Uruguay | 105 | 140 | 140 | — | — | — |
| Centralamerikanische Staaten | 226 | 226 | 226 | 48 123 | 48 123 | 48 123 |
| Japan | 780 | 764 | 765 | 43 116 | 42 468 | 43 282 |
| Afrika | 12 920 | 14 877 | 21 366 | — | — | — |
| China | 13 542 | 8 020 | 8 020 | — | — | — |
| Britisch-Indien | 2 261 | 3 009 | 3 754 | — | — | — |
| Korea | 1 478 | 1 128 | 1 128 | — | — | — |
| Summe | 185 809 | 181 256 | 189 824 | 3 901 809 | 4 180 532 | 4 479 649 |

1) 20. Annual Report of the director of the Mint to the Secretary of the Treasury for the fiscal year endet 30. June 1892. Washington.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika lieferten:

| Produkte | | 1889 | 1890 | 1891 |
|---|---|---|---|---|
| **Metallische.** | | | | |
| Roheisen | Tonnen | 7 724 844 | 9 349 394 | 8 411 851 |
| Silber, Münzwerth | Kilogrm. | 1 597 136 | 1 694 950 | 1 813 130 |
| Gold, „ | „ | 49 476 | 49 414 | 49 910 |
| Kupfer | „ | 104 893 282 | 120 256 224 | 134 179 450 |
| Blei | Tonnen | 165 964 | 146 722 | 183 596 |
| Zink | „ | 53 390 | 57 765 | 72 871 |
| Quecksilber | Flaschen | 26 484 | 22 926 | 22 904 |
| Nickel | Kilogrm. | 114 608 | 101 374 | 53 751 |
| Aluminium | „ | 21 531 | 27 797 | 68 040 |
| Antimon | Tonnen | 104 | 117 | 252 |
| Platin | Kilogrm. | 16 | 19 | 3 |
| Zinn | „ | — | — | 56 831 |
| **Nicht metallische.** | | | | |
| Bituminöse Kohle | Tonnen | 86 744 064 | 100 977 193 | 106 970 071 |
| Pennsylvanischer Anthracit | „ | 41 363 714 | 42 151 206 | 45 958 069 |
| Petroleum | Fass | 35 163 513 | 45 822 672 | 54 291 980 |
| Cement | „ | 7 000 000 | 8 000 000 | 8 222 792 |
| Salz | „ | 8 005 565 | 8 776 991 | 9 987 945 |
| Kalkphosphat | Tonnen | 559 016 | 518 636 | 597 362 |
| Borax | Kilogrm. | 3 628 800 | 4 309 200 | 6 069 168 |
| Mineralfarben | Tonnen | 32 822 | 46 461 | 48 412 |
| Manganerz | „ | 24 583 | 26 093 | 23 789 |
| Asphalt | „ | 46 927 | 37 046 | 40 867 |
| Pyrit | „ | 95 199 | 113 619 | 121 222 |
| Brom | Kilogrm. | 190 009 | 175 927 | 155 585 |
| Corund | Tonnen | 2 036 | 1 787 | 2 038 |

Kupferproduktion der Welt von 1881 bis 1890, Zusammenstellung in Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 219.

Spanisches Quecksilber. Im Jahre 1892 wurden in Almaden in den drei Abbaustätten San Pedro y San Diego, San Francisco und San Nicolas 20473 Tonnen Erz gewonnen. Die Hütte verarbeitete 18488 Tonnen, welche 44804 Flaschen (je 34,5 Kilogrm.) Quecksilber lieferten, was einem Durchschnittshalte der Erze von 86 Proc. entspricht.

Zinn. Die Hauptorte der Zinnerzförderung sind noch jetzt Cornwall und die malayische Halbinsel (Straits), die Inseln Banca und Billiton und die australischen Colonien (Neu-Süd-Wales, Queensland und Tasmanien). Das deutsche Erzgebirge, namentlich auf sächsischer, weniger auf böhmischer Seite, steht in zweiter Linie, geringe Mengen werden in Russland, Peru, Bolivia und Japan gewonnen, und Mexico (Durango), sowie die Vereinigten Staaten stehen erst am Anfange einer nennenswerthen Förderung.

Die Zinnproduktion war nach den Angaben von Weeks und anderen Quellen folgende:

| Land | Jahr | Tonnen von 1016 Kilogrm. |
|---|---|---|
| Cornwall . . . . . . . . . | 1890 | 9 602 |
| Banca . . . . . . . . . . | 1891 | 5 346 |
| Billiton . . . . . . . . . . | 1891 | 5 600 |
| Straits: | | |
| Fremde Besitzungen . . . | 1891 | 31 339 |
| Chinesische und japanische Besitzungen . . . . . | 1891 | 3 000 |
| Australien: | | |
| Queensland . . . . . . . | 1889 | 2 022 |
| Neusüdwales . . . . . . | 1890 | 3 668 |
| Tasmanien . . . . . . . | 1890 | 3 764 |
| Victoria u. Süd-Australien . | 1890 | 37 |
| Bolivia . . . . . . . . . . | 1891 | 2 000 |
| Peru . . . . . . . . . . . | 1891 | 100 |
| Deutschland . . . . . . . | 1891 | 287 |
| Oesterreich . . . . . . . . | 1890 | 430 |
| Spanien . . . . . . . . . . | 1890 | 48 |
| Italien . . . . . . . . . . | — | 10 |
| Schweden . . . . . . . . . | — | 200 |
| Russland . . . . . . . . . | 1885 | 606 |
| Vereinigte Staaten . . . . | 1891 | 310 |
| Chili . . . . . . . . . . . | 1890 | 1 541 |
| Japan . . . . . . . . . . | 1888 | 140 |
| Auf der ganzen Erde | | 70 050 |

## III. Gruppe.

# Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

### Schwefel.

Schwefelgewinnung in Italien 1890 [1]). Schwefelgruben wurden betrieben in Sicilien, in Calabrien, in der Provinz Ancona. In Sicilien wurden 328 024 Tonnen Rohschwefel erhalten aus 2 367 559 Tonnen Schwefelerzen, daher ein Ausbringen von 13,85 Proc. In der Gruppe Lercara der Provinz Palermo wurden infolge eines Brandes in den Schwefelgruben 1425 Tonnen geschmolzenen Schwefels erhalten. Die Gewinnung von Rohschwefel geschah in Sicilien zu 82 Proc. in Calcaroni, zu 12 Proc. in Oefen mit verbundenen Kammern (Gill, Distefano), und der Rest von 6 Proc. in Apparaten mittels Dampfes, während die Erzeugung von Schwefel in directer Destillation unbedeutend war. Der Versuch auf innere Schmelzung inmitten eines kleinen Calcarone zu Cappadona wurde im Jahre 1890 mit gutem Erfolge auf den Gruben Viadimezzo Gaetani und Collerotondo wiederholt. Die Gewinnung im Ofen Frizzoni oder im Hoffmann-Ofen zu Cabernadi bezw. Solfinelli musste wegen der theuren Holzpreise aufgegeben werden.

Schwefelgewinnung in Sicilien. Nach Grüneberg [2]) kommt das Schwefelgestein in einer Tiefe von 90 bis 100 Meter und in einer Mächtigkeit von 5 bis 30 Meter vor, es enthält zwischen 16 bis 20 Proc. Schwefel. Das Gestein wurde ursprünglich in Meilern durch Verbrennung eines Theiles des darin enthaltenen Schwefels ausgeschmolzen. Es entstand dabei ein Verlust von 40 Proc. an Schwefel. Durch Benützung meilerartiger Oefen, der sogenannten Calcarone, gelang es, den Schwefelverlust auf 30 Proc. zu reduciren. Diese Calcarone sind Oefen von 10 Meter Durchmesser und $2^1/_2$ bis 3 Meter Höhe, welche beschickt werden wie etwa bei uns die Kalköfen. Man beginnt unten mit einer Schicht grosser Steine, welche so gesetzt sind, dass sie Kanäle für den erforderlichen Luftzutritt bilden; dieselben werden anfangs mit Strauch-

1) Rivista del servizio minerario; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 221.
2) Chem. Industrie 1893 S. 210.

werk gefüllt, welches zur Anzündung des Ofens dient. Auf diese Unterlage folgen Schichten immer kleineren Gesteines; die oberste Schicht wird mit ausgebranntem Material gedeckt und dann der Ofen angezündet. Er brennt 8 bis 10 Tage. Bei 125° Temperatur schmilzt der Schwefel aus und fliesst durch Kanäle auf der Sohle des Ofens in tiefer liegende Behälter, aus welchen derselbe in befeuchtete Holzformen oder Formen aus Eisenblech von etwa 75 Centim. Länge, 25 Centim. Breite, 20 Centim. Höhe gefüllt wird. Die erstarrten Blöcke werden durch Maulesel an die Stationen getragen und hier verladen. — Neuerdings wendet man zum Ausschmelzen des Schwefels Ringöfen an, welche in der Regel 6 Kammern enthalten und in denen durch systematische Führung der Verbrennungsgase eine noch grössere Ersparniss an Schwefelgestein erzielt wird. Der Verlust beträgt in diesen Oefen heute nur noch 25 Proc. des im Gestein enthaltenen Schwefels; ausserdem haben dieselben den nachtheiligen Einfluss, welchen die alten Oefen auf die Vegetation der Umgegend ausübten, erheblich verringert. — Die verschiedenen Vorschläge zur Ausschmelzung des Gesteins mit Dampf von etwa 3 Atm. Spannung oder mit concentrirter Chlorcalciumlauge sind bis heute ohne Erfolg geblieben. Ausserdem fordert der, durch die nunmehr allgemeine Verwendung von Schwefelkies und Blende für die Schwefelsäurefabrikation gegen früher erheblich reducirte Schwefelverbrauch nicht gerade zu eingreifenden Verbesserungen auf.

Vulcanischer Schwefel. Eine engl.-amerikanische Gesellschaft will den Schwefel aus dem Krater des 5400 Meter hohen Vulcanes Popocatepetl in Mexico ausbeuten [1]).

Zur Schwefelbestimmung in Pyrit, Zinkblende u. dgl. erhitzt W. Hempel [2]) die Probe mit 2 Th. Soda und 4 Th. Natriumsuperoxyd. Die Schmelze löst man in Wasser, filtrirt, säuert an und fällt mit Chlorbaryum.

## Schwefligsäure, Schwefelsäure.

Rotirender Cylinder-Muffelofen von R. Köhler (D. R. P. Nr. 65484); der frühere Ofen (J. 1892. 262) ist etwas geändert.

Vorrichtung zur Condensation von Säuren aus Rauch- oder Röstgasen der Aktiengesellschaft Georg Egestorff's Salzwerke (D. R. P. Nr. 70396). Rauch- oder Röstgase werden mit in Wasser gelösten bez. auf's Feinste vertheilten caustischen oder kohlensauren Alkalien bez. alkalischen Erden, z. B. Soda oder Kalkmilch, in zerstäubter Form in Berührung gebracht. Die Zuführung der Absorptionsmittel findet derartig in Kammern statt, dass die frische alkalische Lösung in die schon an Säuren armen Rauch- oder Röstgase, entgegen der Bewegungsrichtung derselben, zerstäubt wird, während das

1) Iron 1892 S. 288.
2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 1893 S. 193.

schon benutzte und daher angereicherte Absorptionsmittel mit den frischen säurereicheren Rauch- oder Röstgasen in derselben Weise in Berührung gebracht wird. Eine derartige Anlage für die Absorption von Schwefligsäure aus den Rauchgasen einer Ultramarinfabrik mittels Kalkmilch wird beschrieben [1]).

Wirkung der Schwefligsäure auf Menschen. Nach K. B. Lehmann [2]) wirkt schwefligsäurehaltige Luft folgendermaassen: 0,006 und 0,012‰ wenig lästig, erst nach 10 bis 15 Minuten ganz leichte Unbequemlichkeit (Reiz in der Nase) machend. — 0,014 und 0,015‰ merklich unangenehmer, doch traten noch bei ½stündigem Aufenthalt keine besonderen Beschwerden hervor. — 0,022‰ wirkte noch stärker. — 0,030‰ verursachte ihnen in wenigen Minuten heftiges Nasenbeissen, starkes Niessen und leichten Hustenreiz. Sehr auffällig war, dass nach etwa 10 Minuten die Belästigung im Abnehmen war und dass die folgenden 5 Minuten (länger als 15 Minuten dehnten sie diesen unangenehmen Versuch nicht aus) der Zustand eigentlich am erträglichsten war. — 0,037‰ wirkte nicht wesentlich stärker.

Schwefelkies und Schwefel als Rohstoffe der Schwefelsäurefabrikation in Amerika bespricht K. F. Stahl [3]). Amerikanische Kiese enthalten gewöhnlich 39 bis 42 Proc. Schwefel und neben Eisen noch Kupfer, Zink, Spuren von Cadmium und Arsen wie folgende Analysen zeigen:

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . | — | — | 2,9 | — | — | 1,3 | 0,8 |
| Schwefel . . . | 45,1 | 37,6 | 37,1 | 50,2 | 43,7 | 40,6 | 42,4 |
| Eisen . . . . | — | 40,6 | 41,5 | — | — | 37,3 | 35,4 |
| Kupfer . . . | 3,1 | 5,2 | 0,6 | — | — | 1,0 | 1,4 |
| Zink . . . . | 3,0 | 4,5 | 0,8 | — | — | 1,9 | 5,5 |
| Cadmium . . . | 0,1 | 0,01 | ? | — | — | ? | ? |
| Unlösliches . . | 2,9 | 9,5 | 14,7 | — | 1,4 | 10,5 | 5,1 |
| Arsen . . . . | ? | ? | 0,02 | — | — | Spur | Spur |

Nr. 1, Febr. 1882. Tallapoosa Mine, Ga.
Nr. 2, Durchschnitt mehrerer Anal. 1884. Rogers Mine — Paulding Co. Mining Co., Dallas, Ga.
Nr. 3, Durchschnitt mehrerer Anal. 1884. Sulphur Mines Co. of Virginia, Louisa Co., Va.
Nr. 4, Nov. 1882. Peru Zinc Co., La Salle, Ill.
Nr. 5, Mai 1884. Dodgeville, Wis.
Nr. 6, Nov. 1891. Sulphur Mines Co. of Virginia, Louisa Co., Va.
Nr. 7, Dec. 1891. Davis Sulphur Ore Co., Davis, Franklin Co., Mass.

Der Gehalt an Zink und Kupfer ist nicht hoch genug, um nutzbar zu sein, erschwert dagegen die Verwendung der Abbrände in der Eisenindustrie. Das Arsen schlägt sich meistens in der Thurmsäure und ersten Kammer nieder. Bei Verarbeitung von spanischen Kiesen vertheilt sich das Arsen z. B. in den Kammern folgendermaassen:

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *590.
2) Archiv f. Hygiene 18 S. 180.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 54.

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | Kammer | 0,16 Proc. | Arsenigsäure, |
| II. | „ | 0,01 „ | „ |
| III. | „ | 0,007 „ | „ |
| Letzte | „ | Spur. | |

Bei Verarbeitung von New-England- oder Virginia-Kiesen lässt sich das Arsen, auch wenn die erste Kammer klein ist, in der zweiten nicht mehr nachweisen. Die Säure der ersten Kammer enthält 0,005 Proc. Arsen, die Durchschnittssäure aller Kammern 0,002 Proc. Arsen, bezogen auf 66grädige Säure. — Für die meisten Verwendungen der Schwefelsäure (besonders die Phosphat- und Erdöl-Industrie, welche zusammen etwa $^4/_5$ aller producirten Säure verbrauchen) schadet das Arsen, selbst in so grossen Mengen, wie es sich in der Thurmsäure bei Verarbeitung von spanischen Kiesen ansammelt, sagen wir bis zu 0,5 Proc., nichts. Aber für die sonstigen Verwendungen muss das Arsen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbaryum gefällt werden. — Stahl gibt dann Kostenrechnungen.

Gloverthurm von D. Knab (D. R. P. Nr. 67085). Um den aufsteigenden Gasen einen möglichst unbehinderten Durchgang durch den Glover, sowie der abfliessenden Säure die grösste gegenseitige Durchdringung zu ermöglichen und dadurch vollkommenste Ausnutzung der Nitrose zu erzielen, gleichzeitig eine Verstopfung der inneren Einrichtung zu vermeiden, wird in dem Gloverthurm in der Mitte eine Säule gebildet, welche aus in einander setzbaren Cylindern besteht. In je einem Satzstück dieses Cylinders werden sechs kegelförmige Rohre in gleicher Höhe sternförmig eingesteckt, welche in die äussere Ziegelmauerung des Thurmes eingelegt sind. Die Einsteckung der Rohre in die einzelnen Sätze des die innere Säule bildenden cylindrischen Rohres wird derart bewirkt, dass die Rohre des nächsten Cylindersatzstückes nicht unmittelbar senkrecht unter den darüber eingesteckten Rohren zu liegen kommen, sondern um etwa eine solche Rohrweite im Horizont des Kreises dergestalt versetzt werden, dass gewissermaassen wendeltreppenförmig die Rohre der einzelnen Cylindersätze sich an einander schliessen [1]).

Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen bespricht Hurter [2]). — G. Lunge [3]) zeigt, dass derselbe wesentliche Umstände ausser Acht gelassen hat, und dass der Plattenthurm (J. 1889. 384; 1890. 465) jedenfalls besser ist als der Koksthurm. In einer Fabrik, wo man aus bestimmten Gründen die Nitrose bei möglichst niedriger Temperatur denitriren wollte, setzte man auf den vorhandenen Gloverthurm ein kleines Plattenthürmchen von nur 13 Lagen zu je 2 Platten. Hier wird nun 80 Proc. der Denitrirungsarbeit durchgeführt, bei einer Eintrittstemperatur der Gase von 90° und Austrittstemperatur von 60°,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *231.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 227.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 329.

und zwar in einem Raume von etwa 1,1 Kubikm., während ein Gloverthurm sonst etwa 45 Kubikm. Inhalt hat! Natürlich hätten die letzten 20 Proc. im Verhältniss mehr Raum als die ersten 80 Proc. erfordert, aber doch nur einen kleinen Theil jener 45 Kubikm. Dieses Beispiel erweist zugleich, dass das Plattenthurm-System sich für die Denitrirung vorzüglich eignet. In Amerika arbeitet ein Plattenthurm von 20 × 10 Platten als Gay-Lussacthurm für ein Kammersystem von 6000 Kubikm., und soll jetzt noch das Gas eines anderen Systemes von 3700 Kubikm. hineingeführt werden, da der Thurm für das erstere zu gross ist und eine Nitrose von nur 1,3 Proc. $NaNO_3$ liefert. Der wirksame Kubikinhalt des obigen Thurmes ist nur 8 Kubikm., während man für einen Kammerraum von 9700 Kubikm. doch mindestens 100 Kubikm., meist aber doppelt oder dreimal soviel an gewöhnlichem Gay-Lussacraum braucht. Ein Koksthurm neben dem Plattenthurm ist dort gar nicht vorhanden. — Bei den Plattenthürmen, die zwischen die Bleikammern gesetzt werden, um die Reaction zu beleben und an Kammerraum zu sparen, ist zwar die Vergleichung mit Koksthürmen nicht statthaft, da ja die Bleikammern nicht mit Koks gefüllt sind. Aber dass das auch hier angewendete Constructionsprincip der Plattenthürme das richtige ist, möge dadurch belegt sein, dass nach den bisher vorliegenden Erfahrungen für jede Platte, entsprechend etwa $^1/_{30}$ Kubikm. Kubikraum, ein Kammerraum von 3 bis 6,5 Kubikm. erspart wird, also z. B. für einen Thurm von 20 × 10 Platten 600 bis 1300 Kubikm. Kammerraum. In einem Falle hat man mit einem Thurme von 112 Platten = etwa 4 Kubikm., bei einem Kammersysteme von 2600 Kubikm. eine Mehrproduktion von über 40 Proc., also entsprechend dem 250fachen des Plattenthurmraumes erreicht. Dabei ist zu bedenken, dass sich bisher noch keine Fabrik dazu verstanden hat, die Plattenthürme in der von Lunge für die rationellste angesehenen Form zu verwenden, nämlich mit ganz kleinen Bleikammern, ja vielleicht als alleinigen Fabrikationsapparat hinter einer einzigen kleinen Bleikammer, in der man nur die erste, heftigste Reaction vor sich gehen lässt. Undenkbar wäre es nicht, dass man auch diese Kammer weglassen könnte, und scheint dies nach den Nachrichten von Barbier (S. 375) gethan worden zu sein. Man soll dabei $^1/_{16}$ des Raumes von gewöhnlichen Bleikammern brauchen, also das 10- bis 15fache von dem der „Plattenthürme“, was sich aus deren weitaus vollkommenerer Wirkung gegenüber Thürmen mit Cylinderfüllung erklärt.

Schwefelsäurefabrikation. R. Hasenclever[1]) empfiehlt den Plattenthurm wenigstens versuchsweise anzuwenden. — Ueber den Gay-Lussacthurm wurden von Pfeiffer Versuche mit einem Kugelapparat und einem kleinen Koksthurm gemacht; die ablaufende Nitrose enthielt 1,95 bis 2,2 Proc. $NaNO_3$. Nachstehende Zahlen sind sämmtlich Durchschnittszahlen von je 10 Versuchstagen mit je 10 Ver-

1) Chem. Industrie 1893 S. 337.

suchsstunden. Die gefundenen Mengen $N_2O_3$ wurden in Salpetergehalte umgerechnet.

1. Absorption im Kugelapparat.

a) Vorgelegt 20 Kubikcentim. reine Schwefelsäure 60° B., durchgesaugt 20 Liter Gas.
Bei 18° C. 0,43 Proc. $NaNO_3$.
Bei 100° C. 0,38 Proc. $NaNO_3$.

b) Vorgelegt 20 Kubikcentim. Nitrose von 1,56 Proc. $NaNO_3$, durchgesaugt 20 Liter Gas.
Bei 17° C. 1,88 Proc. $NaNO_3$ (Zunahme 0,32 Proc. $NaNO_3$).
Bei 100° C. 1,41 Proc. $NaNO_3$ (Abnahme 0,15 Proc. $NaNO_3$).

2. Absorption im Blei-Thürmchen.

a) Stündlich 40 Kubikcentim. reine Schwefelsäure 60° B. auf den Thurm aufgegeben und dabei 40 Liter Gas durchgesaugt.
Bei 20° C. 0,83 Proc. $NaNO_3$.
Bei 100° C. 0,79 Proc. $NaNO_3$.

b) Stündlich 20 Kubikcentim. reine Schwefelsäure 60° B. auf den Thurm aufgegeben und dabei 40 Liter Gas durchgesaugt.
Bei 19° C. 1,86 Proc. $NaNO_3$.
Bei 100° C. 0,99 Proc. $NaNO_3$.

c) Stündlich 20 Kubikcentim. reine Schwefelsäure 60° B. auf den Thurm aufgegeben und dabei 40 Liter Gas auf 55 bis 65° C. vorgewärmt durchgesaugt.
Bei 21° C. 1,70 Proc. $NaNO_3$.
Bei 100° C. 0,86 Proc. $NaNO_3$.

d) Stündlich 40 Kubikcentim. Nitrose von 1,63 Proc. $NaNO_3$ auf den Thurm aufgegeben und dabei 40 Liter Gas von gewöhnlicher Temperatur durchgesaugt.
Bei 21° C. 2,31 Proc. $NaNO_3$ (Zunahme 0,68 Proc. $NaNO_3$).
Bei 100° C. 1,32 Proc. $NaNO_3$ (Abnahme 0,19 Proc. $NaNO_3$).

e) Stündlich 40 Kubikcentim. Nitrose von 1,63 Proc. $NaNO_3$ auf den Thurm aufgegeben und dabei 40 Liter Gas auf 55 bis 65° C. vorgewärmt durchgesaugt.
Bei 21° C. 2,21 Proc. $NaNO_3$ (Zunahme 0,58 Proc. $HaHO_3$).
Bei 100° C. 1,32 Proc. $NaHO_3$ (Abnahme 0,31 Proc. $NaHO_3$).

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Temperatur von 100° auf die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure nur bei niedrigem $N_2O_3$-Gehalt ohne Einfluss ist. Die hohe Temperatur verhindert nicht allein die Absorption von $N_2O_3$, sondern zerstört sogar die stärkere Nitrose.

Zur Herstellung von Schwefelsäure will E. J. Barbier (D. R. P. Nr. 69 501) statt der Bleikammern eine Anzahl von Thürmen verwenden, welche mit Steinen u. dgl. ausgefüllt sind [1]).

Zur Concentration von Schwefelsäure empfiehlt J. Meyer (D. R. P. Nr. 71 580) Apparate aus Blei und Eisen, welche mit einer Luftpumpe verbunden sind [2]).

Zur Vergoldung von Platinblech behufs Herstellung von Säureconcentratoren wird nach W. C. Heräus (D. R. P. Nr. 63 591) auf der über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Oberfläche eines Platinbarrens Gold in irgend einer Form aufgetragen oder

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *462.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *707.

aufgegossen, und der Platin-Goldbarren sodann zu einem liebiger Stärke gewalzt (J. 1892. 292).

Zur Concentration von Schwefelsäure Siebert[1]) (D. R. P. Nr. 67863 u. 71586) treppenförm Nach dem letzten Vorschlage erhält der terrassirte Boden 70) auf jeder Terrassen-Vorder- bez. Oberkante einen Bl

Fig. 68.

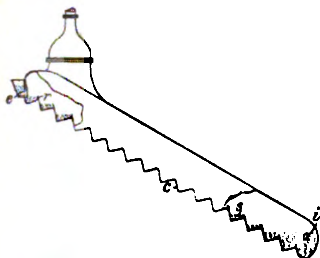
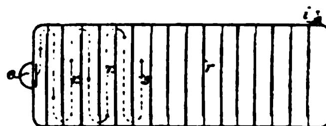


Fig. 69.



welcher dieselbe fast in der ganzen Terrassenbreite bede und links abwechselnd nur auf der einen Endseite des Str lothrechten Wand des Kessels verbunden ist, so dass von nur rechts oder links ein Durchfluss bleibt und der We oben eintretende Flüssigkeit verlängert ist; dieselbe flies mehr in der ganzen Breite der Terrasse nach unten, sondern i jede einzelne Terrasse von rechts nach links bez. umgekehrt Länge bis zum Ausgang *i* zu durchfliessen.

Concentration von Schwefelsäure mit he Das Verfahren von L. Kessler (D. R. P. Nr. 69216) b Beobachtung, dass man die Hydratsäure auf den höchst dampfung erreichbaren Dichtigkeitsgrad (66° B.) durch Gase, ratur die Dunkelrothglut nicht übersteigt, bei Temperatu zu 175° bringen kann, dadurch, dass man die Gase sof Schicht mit einer mehr oder minder, jedoch der Ver Trockene widerstehenden Schicht Säure auf einer weit Oberfläche in möglichst enge Berührung bringt, z. B. in Gase zwingt, sich durch lang ausgedehnte, niedrige, spal über die Fläche der Säure wegzuwälzen, und indem ma Vorsicht übt, die Anordnung so zu treffen, dass die Gas noch trockenheiss sind, auf keine von Säure benetzten um nicht durch Absätze aus Verdampfung zur Trockene d beeinträchtigen. Bei dieser Arbeitsweise verlieren die Ga lich einen grossen Theil ihrer Hitze durch Abkühlung bis 260°; sie „löschen" sich sozusagen, indem sie sich zuglei mit Wasserdämpfen und Säuredämpfen sättigen. In Folg

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *299, *346 u. 708.

cht nur ausser Stand gesetzt, Säure zur Trockene einzundern sie können überhaupt auch Wasser nur noch dadurch bezw. Wasserdämpfe aufnehmen, dass sich ein Theil der in ltenen Säuredämpfe durch Verdichtung ausscheidet und in Säure zurückkehrt. — Der hierauf gegründete Apparat ist sführungsform in Fig. 71 im senkrechten Schnitt nach *E-F* Fig. 72 im waagrechten Schnitt nach *C-D* (Fig. 71) und in

Fig. 71.

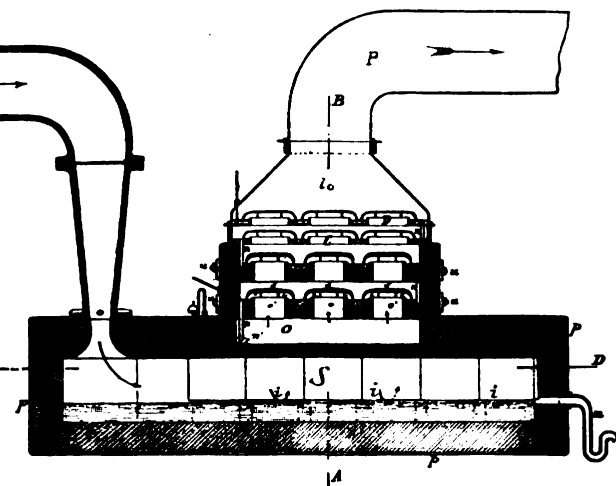
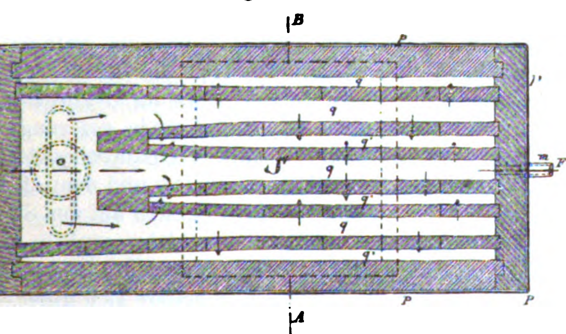


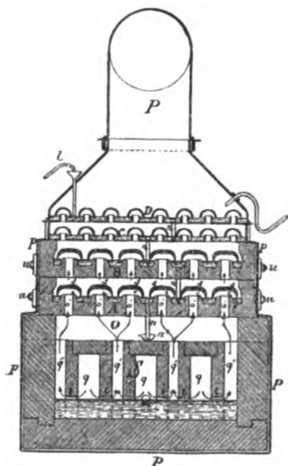

Fig. 72.




Querschnitt nach *A-B* (Fig. 71) veranschaulicht. In einer einwänden (z. B. unter Verwendung eines aus Asbest und en zusammengesetzen Kittes) aufgebauten und durch eine ummantelung *p* abgedichteten länglich viereckigen Kammer *S*,

die an beiden Enden durch Sandsteinplatten $s^1$ $s^2$ unter Belassung eines mittleren freien Raumes $O$ abgedeckt ist, sind eine Anzahl vorn offener, oben abgedeckter, am zweckmässigsten unter sich gleichgerichtet verlaufender Kanäle $q$ unter Belassung von Zwischenräumen $q^1$ so eingebaut, dass ihre senkrechten Seitenwände den Boden der Kammer nicht erreichen, sondern in der ganzen Länge der Kanäle Zwischenräume $i$ bestehen bleiben, und also die Kanäle unten offen sind. Dieselben können parallel zu den Lang- oder zu den Schmalseiten der Kammer angeordnet sein. Die Zwischenräume $q^1$ sind vorn geschlossen und stehen durch ihre offene Oberseite in freier Verbindung mit dem Raum $O$. Der Kammer $S$ wird zweckmässig am vorderen Ende beständig Schwefelsäure zugeführt; dieselbe erfüllt den ganzen unteren Theil der Kammer und fliesst einem mit Säuresack versehenen Ablauf $m$ zu, der in der hinteren Schmalseite der Kammer in solcher Höhe angeordnet ist, dass zwischen der Oberfläche der die Kammer erfüllenden Säure und der unteren Fläche der Kanalseitenwände ein enger Zwischenraum bestehen bleibt. Vor den Kanälen ist in der Abdeckungsplatte $s^1$ eine Oeffnung $o$ angeordnet, durch welche die mittels eisernen Rohres zugeleiteten heissen Gase in die mit Säure bereits beschickte Kammer eintreten, unter Zuhülfenahme von Pressung oder Saugung mit einer mehreren Centimetern Wassersäule entsprechenden Kraft. Die eintretenden Gase vertheilen sich in die Kanäle $q$ und drängen sich aus diesen unter den Kanalseitenwänden hindurch über die Säure weg bezw. bis zu einer geringen Tiefe durch dieselbe hindurch in die Zwischenräume $q^1$, aus denen sie unter wiederholter Bestreichung der Säure nach dem Raum $O$ abziehen. Die Gase werden durch die Unterseiten der Kanalwände gezwungen, auf einer grossen Ausdehnung in Berührung mit der Säureoberfläche zu treten, indem sie von oben herab gegen diese geleitet und dann durch die Enge der Durchgangsspalten zu einer dünnen Schicht auf der Säureoberfläche gleichsam ausgewalzt werden, sich bezw. dabei auch in geringer Tiefe durch die Säure wälzen. Die Wirkung dieser Art, die heissen Gase und die Säure zusammenzubringen, ist, dass erstere sich unter vollständiger Sättigung mit Wasserdämpfen und Säuredämpfen „löschen", dass ihre Temperatur beim Austritt aus der Kammer $S$ bis unter 260° gesunken ist. — Die Beschaffenheit der abziehenden Gase, d. h. ihre verhältnissmässige Abkühlung, sowie der Verlust ihrer Trockenheit in Folge vollständiger Sättigung mit Dämpfen macht dieselben unfähig, weiterhin Verdampfung zur Trockene veranlassen und schmelzend bezw. über-

Fig. 73.



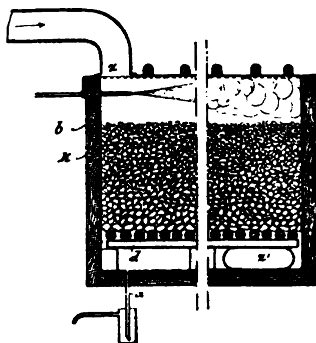
mässig ausdehnend auf Constructionstheile wirken zu können. Hierdurch, sowie durch die Eigenart, weiteren Wasserdampf nur durch Verdichtung und Ausscheidung eines entsprechenden Theiles der in ihnen enthaltenen Säure aufnehmen zu können, werden diese Gase, da sie immerhin beträchtliche Wärmemengen mitführen, sehr vortheilhaft für die Vorconcentration der im beschriebenen Apparat dann auf die Enddichte zu concentrirenden Säure, indem dabei die mitgeführten Säuredämpfe zum grössten Theil als flüssige Säure wiedergewonnen werden und die Constructionstheile des bezüglichen Apparates gegen Zerstörung durch Hitze gesichert sind. Dieser letztere Umstand ermöglicht die Benutzung von Vorconcentratoren, welche nach Art der Verstärkungssäulen aus Platten aufgebaut sind. Der zur Vorconcentration dienende Apparat wird dann über dem Raum *O* aufgebaut. — Der Vorconcentrator ist aus Platten *A B C D* zusammengesetzt, welche mit Gasdurchlässen $o^1$, um diese mit einem aufgeworfenen Rand *c* und mit haubenartigen Säurenverschlüssen *s* versehen sind, sowie unter einander auf abwechselnd entgegengesetzten Seiten der Säule durch Ueberlaufrohre *n* in Verbindung stehen. Die Platten sind mit einem Bleimantel *p* überzogen, der mit dem Bleimantel des Hauptconcentrators verlöthet ist und in einen Dom mit Abzugsrohr *P* ausläuft. Die schwache Säure (z. B. Kammersäure) wird durch ein Rohr *l* der obersten Platte zugeführt. Von der untersten Platte führt ein Ueberlaufrohr *n* in ein auf einen der Kanäle *q* an der Vorderseite des Raumes *O* gestelltes Gefäss $n^1$, aus welchem die Säure in die Kammer *S* überfliesst. Aus dem Raum *O* strömen nun die gesättigten Gase durch die Durchlässe $o^1$ der untersten Platte *A* unter deren Hauben *s*, aus denen sie zunächst die Säure verdrängen, um dann schliesslich, ähnlich wie im Hauptconcentrator, als dünne Schicht um den Rand der Haube herumzugleiten und sich, zu Blasen zertheilt, durch die äussere Säure nach oben zu drängen. Dieselben Vorgänge wiederholen sich für jede Platte, bis die Gase schliesslich sehr stark abgekühlt und arm an Säuredämpfen durch *P* abziehen. Da die Gase feucht sind, können sie zunächst auf den bloss mit Säure benetzten Theilen, welche sie berühren, Verdampfung zur Trockene nicht bewirken, so dass Sulfate nicht abgesetzt werden und die Gaswege vollkommen ungestört erhalten bleiben. Auf dem Wege durch die Platten reichern nun die Gase unter Abgabe von Wärme die Säure dadurch an, dass ein Theil der mitgebrachten Säuredämpfe verdichtet und an die flüssige Säure abgegeben, und dafür eine entsprechende Menge Wasser aus der flüssigen Säure abgedampft und von den Gasen aufgenommen wird. Die Gase werden also nach oben hin, von Platte zu Platte fortschreitend, ärmer an Säuredämpfen, dagegen reicher an Wasserdämpfen und zugleich kälter, während umgekehrt die flüssige Säure nach unten hin von Platte zu Platte säurereicher, wasserärmer und heisser wird. — Um den Widerstand zu vermindern, welche die Summe der aus den Hauben *s* zu verdrängenden Flüssigkeitssäulchen den Gasen entgegengestellt, werden letztere künstlich durch die Vorrichtung hindurchgepresst oder gesaugt, z. B. durch

Anwendung eines Dampfinjectors im Abzugsrohr *P*. Die Hauben sind an keine bestimmte Form gebunden; sie können auch, wie in Fig. 74 veranschaulicht, von einem Theil der Unterseite der folgenden oberen Platte gebildet werden, indem man dieselbe den Gasauslässen der unteren Platte gegenüber mit entsprechenden, in sich geschlossenen Rändern $i^1$ besetzt. Auf der Zeichnung ist vorausgesetzt, dass die unteren Platten *A B* aus Bimsstein, Volvic-Lava, natürlichem oder künstlichem Sandstein bestehen und dabei aus einem oder mehreren, durch Eisenbeschlag *u* verbundenen Stücken gebaut sind, während die oberen Platten aus Blei hergestellt gedacht sind; die Hauben und Ueberlaufrohre bestehen aus Porzellan oder gebranntem Thon. — Als heisse Gase werden am zweckmässigsten die Brenngase einer mit Koks betriebenen Gasfeuerung benutzt; soll 66grädige Säure gewonnen werden, so mindert man die

Fig. 74.



Fig. 75.



Temperatur dieser Produkte durch Zufuhr von kalter Luft auf Dunkelrothglut herab. — Soll der beschriebene Hauptconcentrator ohne Vorconcentrator benutzt werden, so deckt man den Raum *O* mit einem mit Abzugsrohr versehenen Dom ab. — Der Hauptconcentrator kann auch an Stelle des Gloverthurmes oder als unterster Theil eines solchen benutzt werden. — Den Säurerest, welchen die aus dem Vorconcentrator abziehenden Gase noch enthalten, kann man in Gestalt einer schwachgrädigen Flüssigkeit sehr leicht dadurch wiedergewinnen, dass man die Gase in dem warmen Zustande, in welchem sie austreten, der mechanischen Filtration durch Koks oder Kies unterwirft. Hierzu wird, wie in Fig. 75 dargestellt, ein mit Blei *b* ausgeschlagener geschlossener Holzkasten *k*, der mit Doppelboden *d*, Gaszuleitung *z* im Deckel, seitlicher Gasableitung $z^1$ am Boden und Säureabfluss *a* im Boden versehen ist, mit Kies oder Koksstücken gefüllt und die Gase durch *z* zugeleitet. Indem dieselben sich durch die Koks- bezw. Kiesschicht von *z* nach $z^1$ bewegen, verdichten sich die Säurenebel zu einer schwachgrädigen Flüssigkeit, die durch *a* abfliesst und mit der zu concentrirenden Säure vereinigt werden kann. Die Koksstücke bezw. der Kies müssen von solcher Korngrösse

sein, dass sie den Gasen bequemen Durchgang gestatten; am zweckmässigsten verwendet man Koksstücke bezw. Kies von Erbsen- bis Haselnussgrösse. Derartige Filtrirkästen können mehrere hinter einander geschaltet werden. Sie erfahren keine künstliche Abkühlung, wie z. B. durch Wasserberieselung, im Gegentheil begünstigt ein in dieselben eingeblasener Dampfstrahl, der die Gase erwärmt, die Verdichtung, ohne die verdichtete Säure erheblich zu schwächen. Diese mechanische Filtration kann, wenn man den Hauptconcentrator ohne Nebenconcentrator benutzt, mit dem gleichen Erfolge mit den aus der Kammer *S* abziehenden Gasen vorgenommen werden.

Kessler's Schwefelsäureconcentration. Gerber[1]) beschreibt eine wenig abweichende Form dieses Apparates. Die eintretenden Heizgase sollen nicht heisser sein als 500°, um eine theilweise Zersetzung des Monohydrates zu verhüten. Beim ersten Hindurchstreichen durch die Säure fällt die Temperatur auf etwa 200°, während die abziehenden Gase nur 75 bis 85° warm sein sollen. Für 100 Kilogrm. Säure von 66° B. aus Kammersäure von 52° B. werden in der Fabrik zu Clermond-Ferrand nur 8 bis 10 Kilogrm. Koks verbraucht; dazu kommt noch der für das Gebläse erforderliche Kesseldampf.

Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen bespricht ausführlich A. Junge[2]).

Schwefelsäure und Eisen. Nach A. Larsson[3]) bildet sich bei Einwirkung von mässig verdünnter Schwefelsäure auf Eisen ein festes Salz: $FeSO_4 . 3H_2O$.

Festmachen von Schwefelsäure. Um Schwefelsäure bequemer versenden zu können, will sie G. F. Brindley (Engl. P. 1891 Nr. 17 796) mit Alkalibisulfat zusammenschmelzen, wodurch feste Verbindungen:

$$NaHSO_4 . H_2SO_4,\ NaHSO_4 . H_2SO_4 . H_2O,\ 2NaHSO_4 . 3H_2SO_4$$

u. s. w. entstehen sollen.

Arsenschwefelsäue. Gelegentlich Ausbesserung eines Kiesofens auf der „Hermania" in Schönebeck a. d. Elbe wurden von Herrn C. Reidemeister in den Fugen des Mauerwerkes ziemlich grosse, durchsichtige Krystalle beobachtet; gleiche Krystalle, nur durch Kiesstaub verunreinigt, fanden sich in der Flugstaubkammer und in den Kanälen zwischen Kiesofen und Glover. Nach A. Stavenhagen[4]) entsprach die Zusammensetzung derselben der Formel $As_2(SO_4)_3$.

Schwefelsäureprüfung. In Schwefelsäure lassen sich nach F. L. Teed[5]) die kleinsten Mengen Blei entdecken durch Zusatz

---

1) Monit. scient. 1893 S. *366; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *403.

2) Jahrbuch f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *51.

3) Teknisk Tidskr. 1893 S. 32.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 283.

5) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 172; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 150.

von etwas Salzsäure und Verdünnen mit Wasser unter starker Abkühlung.

Unfallverhütungsvorschriften für das Auspacken von Gay-Lussac-Thürmen; nach Genehmigung des Reichsversicherungsamtes vom 27. November 1893.

A. Vorschriften für die Arbeitgeber.

§ 1. Vor dem Beginn der Aufräumungsarbeiten, die nur unter Aufsicht ausgeführt werden dürfen, ist jede Verbindung des Gay-Lussac mit der Kammer und etwaigen übrigen Apparaten vollständig zu unterbrechen.

§ 2. Darauf ist der Gay-Lussac, während der Zug in den event. folgenden Gay-Lussac-Thurm bezw. in den Schornstein offen bleibt, mit Schwefelsäure, schliesslich mit Wasser oder Wasserdampf auszuwaschen, bis der Ablauf nur noch 3° Bé. oder darunter zeigt.

§ 3. Nach dem Auswaschen ist die Verbindung mit einem etwa zwischen dem auszuräumenden und dem Schornstein befindlichen Gay-Lussac zu unterbrechen und ersterer gasdicht abzuschliessen; darauf wird, wo der Betrieb es gestattet, eine Verbindung des Gay-Lussac mit einem Schornstein oder in Betrieb befindlichen Ventilator hergestellt und während des Ausräumens erhalten. Soll der Thurm von unten entleert werden, so ist er von oben bei geschlossener Decke, soll er durch Einsteigen entleert werden, so ist er von unten abzusaugen. In letzterem Falle muss die Decke des Thurmes entfernt werden. Ist Absaugen unmöglich, so ist die Decke zu entfernen und unten wenigstens ein grosses Loch zu schlagen.

Erst nachdem der Thurm genügend von schädlichen Gasen befreit ist, darf die Ausräumung des Füllmaterials beginnen.

§ 4. Thürme mit Koks- oder ähnlicher Füllung sind seitlich von aussen zu entleeren. Bei hohen Thürmen oder Thürmen mit mehreren Rosten sind mehrere Löcher in verschiedener Höhe von oben nach unten, dem Fortschreiten der Arbeit folgend, zu schlagen, und die Leerung ist etagenweise zu besorgen. Stein- oder ähnliche Füllung ist durch Arbeiter hinaufzureichen oder hinaufzuwinden. Sämmtliches herausgebrachtes Füllmaterial ist sofort aus dem Gebäude bezw. aus der Nähe des Gay-Lussac zu entfernen. Die Arbeiter sind nach Bedürfniss, jedenfalls aber auf ihr Verlangen sofort abzulösen.

§ 5. Den Arbeitern sind gute Mundschwämme, Respirationsapparate, sowie zum Schutz der Hände geeignete Sachen (Gummihandschuhe, Handlappen u. s. w.) zur Verfügung zu stellen.

§ 6. Vor dem Ausbringen des Schlammes, der am Boden des Gay-Lussac angesammelt ist, muss nochmals Wasser eingelassen und von aussen durchgerührt werden.

Beim Auftreten nitroser Gase ist die Flüssigkeit von aussen zu entfernen und das Durchrühren mit Wasser zu wiederholen.

§ 7. Arbeiter, die als lungen- oder herzleidend bekannt sind, dürfen bei den Räumungsarbeiten nicht beschäftigt werden.

§ 8. Jeder Betriebsunternehmer ist verpflichtet, diese Unfallverhütungsvorschriften an geeigneter Stelle durch Anschlag bekannt zu machen. Ausserdem müssen dieselben vor Ausführung der Ausräumungsarbeiten den damit beauftragten Arbeitern besonders eingeschärft und die letzteren auf die mit der Arbeit verbundenen Gefahren aufmerksam gemacht werden.

B. Vorschriften für die Arbeiter.

§ 9. Treten während des durch Einsteigen der Arbeiter erfolgenden Entleerens nitrose Gase in grösserer Menge auf, so hat der Arbeiter den Thurm sofort zu verlassen und seinen Vorgesetzten zu benachrichtigen.

§ 10. Lungen- oder herzleidende Arbeiter, welche zur Reinigung von Gay-Lussac-Thürmen verwendet werden sollen, sind verpflichtet, von ihrem Zustande ihren Vorgesetzten Mittheilung zu machen.

# Ammoniak.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Leuchtgas wird nach E. de Cuyper (D. R. P. Nr. 70 791) angefeuchteter Torf in Form eines Filters angewendet, durch welchen das Gas hindurchgepresst oder gesaugt wird. Dieses Filter soll nicht nur Ammoniak und Ammoniaksalze, sondern zugleich auch alle anderen schädlichen Gase, z. B. Schwefelwasserstoff zurückhalten. Bei Ammoniakwässern der Gasfabrikation, der Kohlendestillation oder anderer Industrien, welche diese Wässer erzeugen, wird letzteren so viel Torf zugesetzt, dass die gesammte Flüssigkeit von demselben schwammartig absorbirt wird. Zur Gewinnung des reinen Ammoniaks wird alsdann die erhaltene Masse einer schwachen Hitze von 30 bis 40, höchstens 80° ausgesetzt, wodurch der Torf von Ammoniak völlig befreit wird und die das Ammoniak verunreinigenden Salze im Torf zurückbleiben.

Bei Gewinnung von Ammoniak aus thierischen Abfällen, Torf u. dgl. kann nach L. Sternberg (D. R. P. Nr. 71 408) die Dampfmenge beträchtlich verringert und eine grosse Ersparniss erzielt werden, wenn der Dampf vor seiner Einführung in die Retorte mit einem nicht oxydirenden Gase oder Gasgemisch, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Leuchtgas, Wassergas u. s. w. gemischt wird, indem diese Gase die Rolle des Dampfüberschusses übernehmen, das Ammoniak nach seiner Bildung vor Wiederzersetzung zu schützen[1]).

Ammoniakdestillirapparat. Die besonders zur Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser bestimmte Destillircolonne von P. A. Mallet und A. Pagniez (D. R. P. Nr. 66 288) besteht wesentlich aus mit Scheidewänden versehenen Stutzen[2]).

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Abwasser lässt A. Mylius (D. R. P. Nr. 66 465) dasselbe in luftverdünntem Raume an Tüchern herunterfliessen[3]).

Der Apparat zur Gewinnung von Ammoniak und anderen flüchtigen, stickstoffhaltigen Basen aus Abwässern u. dgl. von H. W. Seiffert (D. R. P. Nr. 71 414) besteht aus einem aufrecht stehenden cylindrischen Gefäss, welches eine Anzahl ringförmiger Teller besitzt, die in kurzen Abständen über einander angeordnet sind. Die Teller sind abwechselnd an ihrem äusseren und an ihrem inneren Umfang mit im Kreise angeordneten Löchern versehen und durch hohle Verbindungsstutzen mit einander verbunden. Die eine Abtheilung der Teller enthält Säure, die andere das Abwasser[4]).

Ammoniak-Destillationsapparat. J. L. C. Eckelt (D. R. P. Nr. 69 825) empfiehlt zwei Behälter, welche durch einen Stutzen mit einander verbunden sind, während sich gleichzeitig oberhalb eine

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 652.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *153.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *155.
4) Zeitschrift f. angew. Chomie 1893 S. *730.

Colonne befindet. In dem Stutzen ist ein drehbares, als Hahnküken dienendes Ueberlaufrohr angeordnet, dessen seitliche Oeffnung einer gleichen Oeffnung im Hahngehäuse entspricht. Zum Kochen und Mischen des Ammoniakwassers mittels Dampfes dienen Injectoren [1]).

Der Absorptionsapparat für Ammoniakgas von E. Ledig (D. R. P. Nr. 71577) besteht aus einem mit seiner Achse wagrecht gelagerten cylindrischen Hohlgefäss, dessen Inneres durch eine grössere Anzahl von senkrecht zur Cylinderachse gestellten Blechwänden in eine entsprechende Anzahl einzelner Kammern getheilt ist. Diese Blechwände haben abwechselnd einen etwas geringeren Durchmesser als das Gefäss, derart, dass zwischen Blechwand und Cylindermantel ein ringförmiger Zwischenraum *a* (Fig. 76 u. 77) verbleibt, während jede der zwischen diesen liegenden Blechwände eine vollständige, nur in der

Fig. 76.

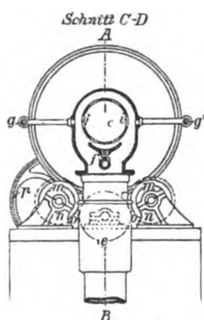
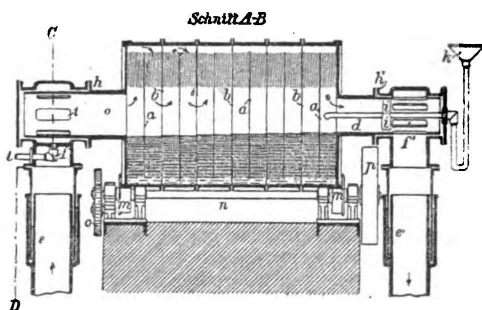



Fig. 77.




Achse einen entsprechend grossen, kreisförmigen, zur Achse concentrischen Ausschnitt besitzende feste Zwischenwand *b* bildet. Die Durchmesser dieser kreisförmigen Ausschnitte der Zwischenwände *b* nehmen in der Richtung vom Gaseingang zum Gasausgang allmählich ab. Ebenso besitzt der Gaseingangsstutzen *c* eine lichte Weite, welche den Durchmesser der mit dem grössten Ausschnitt versehenen ersten Zwischenwand *b* um ein Geringes überschreitet, während die lichte Weite des Gasausgangsstutzens *d* noch um einen kleinen Betrag geringer ist als der Durchmesser des kleinsten Ausschnittes der letzten Zwischenwand *b*. Durch diese Einrichtung wird die Möglichkeit geboten, auch bei horizontaler Achsenanordnung des Apparates der zugeführten Absorptionsflüssigkeit einen allmählichen Durchfluss von Kammer zu Kammer in dem Gasstrom entgegengesetzter Richtung zu sichern. Die zwischen den Blechwänden *a b* verbleibenden ringförmigen Zwischenräume sind mit fest eingebauten, eine grosse Oberfläche bietenden Einlagen aus Blech, Holz oder einem anderen geeigneten Material ausgefüllt, zwischen denen das zu absorbirende Gas bei seinem Durchgange durch den Apparat

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *529.

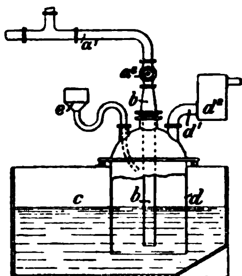
abwechselnd in der Richtung von der Achse zum Cylindermantel und umgekehrt hindurchstreichen muss. Dieser horizontal gelagerte, bis zur Höhe der Ueberlaufkanten in den Ausschnitten der Blechwände *b* mit Absorptionsflüssigkeit gefüllte Cylinder wird nun in langsame Umdrehung versetzt; hierbei werden die Absorptionsflächen immer wieder aufs Neue angefeuchtet und mit dem Gase in Berührung gebracht. Das Ein- und Ausgangsrohr des Apparates wird durch je ein nach unten in einen Wasserverschluss $e\,e^1$ eintauchendes Kopfstück $f\,f^1$ gebildet, welches auf die beiderseits an den ebenen Stirnwänden in der Cylinderachse angebrachten, hohl ausgebildeten Zapfen *c* und *d* aufgesteckt und mittels zweier seitlich angebrachten, durch Spiralfederdruck wirkenden Zugstangen $g\,g^1$ gegen je eine ringförmige Abdichtungsfläche $h\,h^1$ angedrückt ist. Diese ringförmige Flächendichtung könnte selbstverständlich auch durch Stopfbüchsendichtung ersetzt werden. Die Durchgangsverbindung der Kopfstücke $f\,f^1$ mit dem Innern des Aus- und Eingangsstutzens erfolgt durch schlitzförmige Oeffnungen *i*. Bei *k* läuft die Absorptionsflüssigkeit zu, bei *l* verlässt dieselbe in concentrirtem Zustande den Apparat. — Der Cylinder ist auf 4 Rollen *m*, welche je zwei durch die Wellen *n* fest verbunden sind, frei aufgelagert. Beide Wellen sind durch ein (nur punktirt angegebenes) Rädervorgelege *o* in Verbindung gebracht und erhalten ihren gemeinschaftlichen Antrieb durch die Riemscheibe *p*. Bei einer gemeinschaftlichen Drehung der unteren Rollen *m* durch die Riemscheibe *p* muss selbstverständlich auch der auf denselben gelagerte Absorptionscylinder durch Friction in langsame Umdrehung versetzt werden. Versieht man die eine Stirnwand des Cylinders mit einem entsprechenden Zahnkranz und bildet die eine der Lagerrollen seitlich als Getriebe aus, so kann auch der einfache Frictionsantrieb in einen zwangläufigen umgewandelt werden. — Das betreffende Gasgemisch tritt durch das Rohr *e* und die schlitzförmigen Oeffnungen *i* in den hohlen Stirnzapfen *c* und von hier in den eigentlichen Apparat, welchen es abwechselnd in der Richtung von der Drehachse zum Cylindermantel und umgekehrt in mehrfacher Wiederholung durchlaufen muss, dabei die zwischen den die Gasstromrichtung bedingenden, festen, abwechselnd ring- und scheibenförmigen Zwischenwänden *a b* befindlichen Einlagen aus Blech, Holz o. dgl. durchstreichend, und verlässt den Apparat durch den hohlen Stirnzapfen *d* und das Rohr $e^1$. Bei *k* läuft die Absorptionsflüssigkeit in schwachem Strahle zu, durchfliesst die einzelnen Kammern mittels Ueberlaufes über die inneren Kanten der ringförmigen Zwischenwände *b* und wird nach Verlassen der letzten Kammer durch den Stirnzapfen *c* und das Rohr *l* abgeleitet.

Zur Herstellung von Ammoniumcarbonat aus Gaswasser u. dgl. werden nach C. Raspe (D. R. P. Nr. 70 977) zunächst die Sulfide durch ein Metallcarbonat, z. B. Zinkcarbonat, unschädlich gemacht. Sodann schüttelt man das Wasser mit fettem Oel, in welches ein bedeutender Antheil des Empyreumas übergeht und welches, auf dem Wasser schwimmend, leicht von letzterem getrennt werden kann.

Das so behandelte Ammoniumcarbonatwasser wird jetzt einer Destillation unterworfen, für welche man sich eines Dephlegmationsapparates bedient, dessen durch etwa sich condensirendes Ammoniumcarbonat sich leicht verstopfende Verbindungsstellen möglichst weit gewählt bezw. heizbar eingerichtet werden. Die hierbei erzeugten Ammoniumcarbonatdämpfe werden durch frisch geglühte Holzkohle geleitet, um ihres Epyreumarestes entledigt zu werden, und alsdann zur Condensation gebracht. Die Trocknung der Ammoniumcarbonatdämpfe kann man auch durch Anwendung von Trockenmitteln (trockener Potasche oder Soda) unterstützen bezw. bewirken. Gleichzeitig mit dem Ammoniumcarbonat etwa entweichendes Ammoniak wird nach der Condensation des ersteren für sich aufgefangen. Das Kohlenfilter wird warm gehalten, um eine vorzeitige Condensation von Ammoniumcarbonat zu verhindern. Enthielt das zu verarbeitende Wasser noch andere Ammoniumsalze als das Ammoniumcarbonat, so kann man vor der Destillation dem Wasser noch Soda zusetzen.

Zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium wird nach A. Sauer (D. R. P. Nr. 70 185) Ammoniak durch Rohr $a^1$ $b$ (Fig. 78) in die Säure im Sättigungskasten $c$ geleitet. Da während dieses Vorganges Gase, namentlich Schwefelwasserstoff, entweichen, ist innerhalb des Kastens $c$ über dem Zuführungsrohr $b$ eine unten offene Glocke $d$ angeordnet, welche diese Gase aufnimmt und durch ein Rohr $d^1$ und Apparat $d^2$ nach einem Kamin o. dgl. hin abführt. Statt nun gegen Ende der Sättigung das gebildete Salz durch Rühren oder Fortkratzen zu entfernen, soll man nach Sauer von der ausserhalb der Glocke im Kasten $c$ sich befindenden Säure etwas durch einen Trichter $e$ in die Glocke giessen, so dass diese noch ungesättigte Säure sich mit der innerhalb der Glocke befindlichen vermischt, bis die Sättigung der gesammten Säure erreicht ist. Wenn die sämmtliche Säure neutralisirt ist, so wird die Base in einen zweiten Apparat durch Rohr $a^1$ geleitet, nachdem Hahn $a^2$ geschlossen worden. Das Salz im Kasten $c$ wird ausgeschöpft und zu der verbleibenden Mutterlauge neue Säure gegeben. Hierauf kann nach Beendigung der Arbeit im zweiten Apparat die im ersten wieder aufgenommen werden und dieser Wechsel sich beständig wiederholen.

Fig. 78.




Ammoniumnitrat. Wenn man nach F. Benker (D. R. P. Nr. 69 148) eine Lösung äquivalenter Mengen von salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Ammoniak in der Kälte auskrystallisiren lässt, so findet eine reichliche Krystallisation von schwefelsaurem Natron statt, und es bleibt eine an Ammoniumnitrat sehr reiche Lösung zurück, in welcher noch Natriumsulfat vorhanden ist, welches durch weiteres Ausfrieren von dem Ammoniak nicht zu trennen ist. Versuche haben er-

geben, dass man solches durch Umsetzung entstandene Natriumsulfat von dem Ammoniumnitrat trennen kann, wenn man einem solchen Lösungsgemisch, aus welchem die Hauptmasse des Natriumsulfats durch Ausfrieren bereits entfernt ist, etwas Salpetersäure zusetzt, wodurch Natriumnitrat und freie Schwefelsäure entsteht. Lässt man nun das Ganze in der Kälte auskrystallisiren, so erhält man eine reichliche Krystallisation von Ammoniumnitrat, während die Lauge freie Schwefelsäure und Natriumnitrat enthält. Dieselbe kann mit Natron neutralisirt und alsdann zur Lösung und Umsetzung von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat benutzt werden.

Die Aufnahme von giftigen Gasen durch den Menschen untersuchte K. B. Lehmann[1]). Darnach ist die Absorption der im Wasser leicht löslichen Gase Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Chlor und Brom durch den menschlichen Körper eine auffallend starke. Kleine Dosen werden, wenn der Aufenthalt im Raume nur kurz dauert, vollständig oder fast vollständig absorbirt. Bei steigender Concentration und längerer Einwirkung nimmt die procentische Absorption ab — stets wurden aber mindestens 78 bis 86 Proc. absorbirt. Sicher spielt bei der Absorption der Gase in den eben noch erträglichen Dosen die Nasenschleimhaut die Hauptrolle. Reizsymptome von Seiten des Kehlkopfes sind meist bei nasaler Athmung gering, solche von der Trachealschleimhaut fehlen. Viel unvollständiger werden die in Wasser schwer löslichen Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs absorbirt, von dem meist 80 bis 95 Proc. in der Exspirationsluft erscheinen.

## Kalisalze.

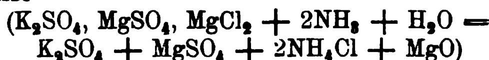
Kalium-Astrakanit. J. K. v. d. Heide[2]) erhielt beim Eindampfen einer Lösung von Schönit und Chlornatrium das Doppelsalz $MgK_2(SO_4)_2 . 4aq$.

Im Kalisalzlager von Westeregeln findet sich nach A. Naupert und W. Wense[3]) schwefels. Kalimagnesia mit 4 Wasser, $KMg(SO_4)_2 . 4H_2O$, ein Magnesiumsulfoborit, $3MgSO_4 . 2Mg_3B_4O_9 . 12H_2O$, Cölestin und grosse Kieseritkrystalle.

Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kalium-Natriumsulfat aus Salzlösungen nach F. W. Dupré (D. R. P. Nr. 68572). Leitet man in eine Kainitlösung Ammoniakgas in Mengen gut äquivalent der Hälfte der in der angewendeten Menge Kainit enthaltenen Magnesiumsalze, trennt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen $Mg(OH)_2$ und leitet nun weiter Ammoniak in die Lösung, so scheidet sich jetzt, wenn der angewendete Kainit reiner Kainit war, der ganze Kaliumgehalt der Lösung als Kaliumsulfat (leicht vermischt mit einigen Procenten Ammo-

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 324.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 414.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 874.

niumsulfat), wenn der angewendete Kainit mit Steinsalz verunreinigt war, der ganze Kaliumgehalt der Lösung als reines Kaliumnatriumsulfat, $K_3Na(SO_4)_2$, frei von jeder Beimischung von Ammoniumsulfat, aus. Die Anwesenheit der durch das erste Einleiten von Ammoniak gebildeten Ammoniumsalze



$$(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 2NH_3 + H_2O = K_2SO_4 + MgSO_4 + 2NH_4Cl + MgO)$$

verhindert jede weitere Ausscheidung von $Mg(OH)_2$ bei dem zweiten Einleiten von Ammoniak. Vermengt man die von dem Kaliumsulfat bezw. Kaliumnatriumsulfat getrennte Flüssigkeit nun mit dem bei dem ersten Einleiten von Ammoniak erhaltenen Niederschlag, so erhält man durch Erhitzen den gesammten Ammoniakgehalt der Lösung wieder zurück. — Statt Kainit können auch andere Salze, z. B. Kaliummagnesiumsulfat, oder Salzmischungen, z. B. Carnallit und Magnesium- oder Natriumsulfat, Salzmischungen also, welche Kaliumverbindungen und Schwefelsäure enthalten, zur Darstellung von $K_2SO_4$ oder $K_3Na(SO_4)_2$ benutzt werden. Durch Zusatz eines Kaliumsalzes, z. B. KCl, zu einer Lösung von Kainit u. s. w. lässt sich der gesammte Schwefelsäuregehalt der Lösung als $K_2SO_4$ oder $K_3Na(SO_4)_2$ gewinnen. Bei Abwesenheit von Magnesiumsalzen z. B. einer Lösung von KCl oder Sylvinit und Glaubersalz, fällt die erste Fällung fort[1]).

Zur Herstellung von Kaliumcarbonat werden nach P. Römer (D. R. P. Nr. 66533, 67320 u. 67780) Kaliumsulfat und Kaliumbichromat in molecularen Mengen in möglichst wenig Wasser, am besten bei 60 bis 80° gelöst und genau mit Kalkmilch neutralisirt, wodurch Kaliumchromat und Calciumsulfat entstehen nach folgender Gleichung:



$$K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + Ca(OH)_2 = 2K_2CrO_4 + CaSO_4 + H_2O.$$

Die Masse darf nicht zum Kochen erhitzt werden, weil sonst schwer lösliche Verbindungen entstehen, die Kalium, Calcium, Chromsäure und Schwefelsäure enthalten, und zwar auf Kosten des erst gebildeten Kaliumchromats. Der entstandene Gyps wird aus der erhaltenen, eine Lösung von Kaliumchromat bildenden Flüssigkeit abgetrennt; die letztere enthält noch Calciumsulfat gelöst, das man durch Kaliumcarbonat als Calciumcarbonat ausfällt oder durch Eindampfen im Vacuum bei 80° entfernt. Statt des Kalkhydrats kann man auch Baryt oder Strontian anwenden. Die Lösung des Kaliumchromats wird sodann bis zur Concentration einer bei 35 bis 40° gesättigten Chromatlauge eingedampft. Diese concentrirte Chromatlösung wird nun unter guter Kühlung mit Kohlensäure in einem Gefäss, welches mit einem Rührwerk versehen ist, behandelt. Dieses kann auch in den sogen. Sättigungsapparaten vorgenommen werden, wie dieselben bei den Ammoniaksodaprocessen zur Anwendung gelangen. Hierbei arbeitet man am besten mit möglichst reiner Kohlensäure; man kann sich indessen dieser auch in der ver-

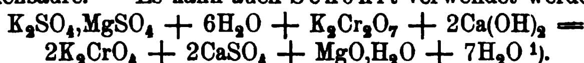
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 277.

dünnten Form bedienen, in welcher sie aus den Kalköfen gewonnen oder bei der nachstehend erwähnten Zerlegung des Kaliumbicarbonats regenerirt wird. Die Kohlensäure bewirkt Zersetzung im Sinne der Gleichung:



$$2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = 2HKCO_3 + K_2Cr_2O_7.$$

Das gebildete Kaliumbichromat fällt aus, während Kaliumbicarbonat und kleine Mengen Kaliumbichromat gelöst bleiben. Die Flüssigkeit wird dann vom ausgeschiedenen Bichromat getrennt und, falls die Gewinnung der hierbei regenerirten Kohlensäure beabsichtigt ist, in geschlossenen, mit entsprechenden Abzugsvorrichtungen versehenen Apparaten auf 45 bis 50° B. eingedampft. Es scheidet sich hierbei Kaliumchromat aus, und, falls der gelöste Gyps mit Kaliumcarbonat entfernt worden war, auch Kaliumsulfat. Die nun verbleibende sogenannte „Endlauge" enthält in der Hauptsache Kaliumcarbonat neben geringen Mengen Kaliumchromat und liefert beim Abdampfen ein chromathaltiges Kaliumcarbonat. — Um hieraus chromfreies Kaliumcarbonat zu isoliren, wird die Lösung oder Endlauge unter Kühlung mit Kohlensäure gesättigt, wobei Kaliumbicarbonat krystallinisch ausfällt, während Chromat als Bichromat in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Ausfällen mit Kohlensäure erhält man das Bicarbonat chromfrei und zerlegt schliesslich solches in Carbonat und Kohlensäure. — Es kann auch Schönit verwendet werden:



$$K_2SO_4,MgSO_4 + 6H_2O + K_2Cr_2O_7 + 2Ca(OH)_2 =$$
$$2K_2CrO_4 + 2CaSO_4 + MgO,H_2O + 7H_2O$$ [1]).

Zur Herstellung von Aetzkali und Potasche aus Chlorkalium will Kranz (D.R.P. Nr. 65 576 u. 65 784) als Zwischenverbindung Fluoralkali und Kieselfluoralkali anwenden [2]).

Melassenasche. Nach E. Hinz [3]) enthält die Schlempekohle, welche in der Dessauer Aktien-Zuckerraffinerie gewonnen wird, neben Chlorkalium, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalium etwa 19 bis 22 Proc. Soda und 52 bis 58 Proc. kohlensaures Kalium. Das Jahresmittel der procentischen Zusammensetzung des Produkts, wie es beim Strontian-Verfahren erhalten wird, ist folgendes:

| Betriebsjahr | 1888/89 | 1889/90 | 1890/91 | 1891/92 |
|---|---|---|---|---|
| $K_2CO_3$ . . . . | 55,33 | 55,71 | 55,35 | 54,72 |
| KCl . . . . . | 12,27 | 12,20 | 11,91 | 11,85 |
| $K_2SO_4$ . . . . | 4,30 | 3,76 | 4,54 | 4,05 |
| $K_3PO_4$ . . . . | 0,27 | 0,27 | 0,29 | 0,30 |
| $Na_2CO_3$ . . . . | 19,47 | 19,84 | 22,16 | 21,35 |
| Unlösliches . . . | 5,23 | 4,59 | 3,10 | 5,27 |
| Feuchtigkeit . . | 2,72 | 3,24 | 1,97 | 2,12 |
| Verlust . . . . | 0,41 | 0,39 | 0,68 | 0,33 |

Die vom September 1892 bis Mitte Mai 1893 hergestellte Schlempekohle (I) und die seit December 1893 (II) enthält im Mittel jedoch nur:

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 152 u. 202.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *19 u. *155.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 531.

| | I | II |
|---|---|---|
| $K_2CO_3$ | 46,77 | 37,68 |
| KCl | 16,19 | 20,84 |
| $K_2SO_4$ | 3,30 | 3,14 |
| $K_3PO_4$ | 0,28 | 0,28 |
| $Na_2CO_3$ | 26,17 | 30,76 |
| Unlöslich | 5,33 | 5,69 |
| Wasser | 1,67 | 1,40 |

Es wurden nun solche Melassen ausgewählt, die von direct an der Saale oder in deren unmittelbaren Nähe gelegenen Fabriken bezogen waren, da festgestellt werden sollte, wie gross der Einfluss des Saalewassers, in welches bekanntlich die Durchbruchwässer des salzigen Seees aus den Mansfelder Bergwerken geleitet worden sind, bei Gebrauch in der Fabrik auf die Zusammensetzung derartiger Melassen gewesen ist. Direct verascht wurden Melassen aus Salzmünde, Cönnern, Alsleben und Calbe; sie hinterliesen 12,97, 11,62, 13,49 und 13,08 Proc. Asche. Die Analyse dieser Aschen ergab:

| | Salzmünde | Cönnern | Alsleben | Calbe |
|---|---|---|---|---|
| $K_2CO_3$ | 32,87 | 4,87 | — | — |
| KCl | 19,49 | 42,11 | 40,59 | 44,89 |
| $K_2SO_4$ | 12,36 | 5,09 | 4,39 | 8,04 |
| $K_3PO_4$ | 0,30 | 0,29 | 0,31 | 0,34 |
| NaCl | — | — | 7,85 | 3,60 |
| $Na_2CO_3$ | 17,61 | 29,82 | 32,29 | 34,16 |
| Unlösliches | 17,14 | 17,40 | 14,45 | 8,51 |
| | (6,57 Anorg.) | (7,55 Anorg.) | (4,27 Anorg.) | (3,16 Anorg.) |
| Feuchtigkeit | 0,12 | 0,34 | 0,23 | 0,48 |

Cönnern, Alsleben und Calbe liegen unterhalb des Eintrittstollens der Mansfelder Bergwerke in die Saale, Salzmünde liegt gerade an der Mündung derselben; die Melasse aus letzterer Fabrik ist nur wenig durch den dem Saalewasser zugeführten Salzgehalt beeinflusst worden. — Zum Nachweis, dass eine nicht aus jener Salzgegend kommende Melasse eine wesentlich bessere Zusammensetzung als obige Produkte habe, wurde Melasse aus Elsnigk ebenfalls direct verascht und lieferte 12,57 Proc. Asche; diese Asche enthält:

48,72 Proc. $K_2CO_3$,
12,80 „ KCl,
8,95 „ $K_2SO_4$,
0,28 „ $K_3PO_4$,
17,20 „ $Na_2CO_3$,
12,01 „ Unlösliches (5,48 Proc. Anorg.)

Kalibestimmungen führt R. Caspari[1]) mit Ueberchlorsäure aus. Man dampft die salzsaure Lösung der betreffenden Substanzen bis zur Verjagung der freien Salzsäure ab, rührt den Rückstand mit etwa 20 Kubikcentim. heissen Wassers an, worauf man nicht weniger als die $1^1/_2$fache Menge der zur Zersetzung aller vorhandenen Basen nöthigen Menge Ueberchlorsäure zufügt. Die unter öfterem Umschwenken

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 68.

auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampfte Salzmasse löst man nochmals mit heissem Wasser auf, um dann, durch zeitweiliges Umrühren die Zersetzung befördernd, bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs und bis zur beginnenden Entwicklung weisser Nebel von Ueberchlorsäure einzudampfen. Ein Abrauchen grösserer Mengen des letzteren Reagens ist zu vermeiden; geschehenenfalls sind sie durch erneute Zugabe desselben zu ersetzen. Der erkaltete, mehr oder weniger dickflüssige Schaleninhalt wird sanft zu einer gleichmässigen Masse zusammengeschabt und diese mit etwa 20 Kubikcentim. Waschalkohol gut verrührt, ohne die Kaliumperchloratkrystalle zu feinem Mehl zu zerreiben. Nachdem sich nach einigen Minuten die alkoholische Lösung klar abgesetzt hat, decantirt man auf das Asbeströhrchen, wiederholt das Auswaschen mit einer gleichen Menge Alkohol, lässt absetzen und decantirt wieder. Den in der Schale verbliebenen Salzrückstand befreit man durch schwaches Erwärmen vom Alkohol, dampft unter mehrmaligem Umschwenken mit etwa 0,3 Grm. Ueberchlorsäure und wenig Wasser ein und wäscht mit einigen Kubikcentim. Alkohol die erkaltete Masse aus. Beim Einspülen des Kaliumperchlorats in das Röhrchen leistet eifriges Nachwischen der letzten Reste mit einer sauberen Fingerkuppe bessere Dienste als viel Alkohol, da sich die schweren Kryställchen nicht leicht wegspülen lassen. Zuletzt deckt man mit ein wenig reinem Alkohol nach. Der ganze Waschprocess erfordert etwa 35 bis 70 Grm. Alkohol.

Die Kalibestimmung nach Lindo-Gladding ist nach Th. Breyer und H. Schweiser[1]), sowie nach G. Payne[2]) ungenau.

## Chlornatrium und Salinenwesen.

Berechnung der Analysen von Salzsoolen und Kochsalz besprechen J. und S. Wiernik[3]).

Zum Reinigen von Kochsalz soll dasselbe nach A. L. Lawton und W. S. Dodge (D. R. P. Nr. 69 592) umgeschmolzen werden. — Zur Herstellung von gekörntem Salz wird nach Angabe Derselben (D. R. P. Nr. 69 389) das geschmolzene Salz durch heisse Luft zerstäubt.

Trockenapparat für Kochsalz u. dgl. von Fischer (D. R. P. Nr. 67 143). Der Apparat Pat. 59 617 (J. 1891. 345) ist dahin geändert[4]), dass er jetzt kegelförmig gestaltet ist, dass die Abführung der verbrauchten Luft und der ausgetriebenen Gase und Feuchtigkeit aus der hinteren Verschlusskapsel central erfolgt, dass in beiden Verschlusskapseln schräg gestellte, feste oder verstellbare Blechstreifen zur Verhinderung des Ein-

1) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 470; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 122.
2) Chemic. News 1892 S. 263.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 43 u. 148.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *358.

dringens von Trockengut in die Zu- und Ableitungsrohre un im Innern des Apparates an den Längsflügeln und an dem förmig zusammengesetzte Wellblechstreifen zur Vertheilung gutes angeordnet sind. — In dieser Form soll sich der Appa zum Calciniren von Bicarbonat eignen.

Verwässerungssoole (I), Mutterlauge (II), von der waltung in Hallstatt, untersuchte L. Schneider[1]):

| | I | II |
|---|---|---|
| Schwefelsäure . . . . | 0,72 Proc. | 1,90 Proc |
| Chlor . . . . . . . . | 14,72 | 15,92 |
| Brom . . . . . . . . | Sp. | Sp. |
| Kalk . . . . . . . . | 0,08 | 0,02 |
| Magnesia . . . . . | 0,70 | 2,85 |
| Kalium . . . . . . | 0,49 | 2,11 |
| Natrium . . . . . . | 8,79 | 6,87 |

Siebenbürger Steinsalz von Thorda (I) und vo untersuchte J. Loczka[2]):

| | I | II |
|---|---|---|
| Natrium . . . . . . . . | 39,362 | 39,35 |
| Chlor . . . . . . . . | 60,592 | 60,57 |
| Eisen . . . . . . . . | 0,012 | 0,00 |
| Calcium . . . . . . . . | 0,008 | 0,01 |
| Magnesium . . . . . . | 0,005 | 0,00 |
| Schwefelsäure . . . . . | 0,007 | 0,01 |
| Wasser . . . . . . . | 0,015 | 0,02 |
| Rückstand . . . . . . . | 0,056 | 0,06 |

Die bosnischen Salinen beschreibt A. Büche salz von Siminhan hat folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| NaCl . . . . . | 97,87 Proc. |
| $Na_2SO_4$ . . . . | 0,87 |
| $MgSO_4$ . . . . | 0,006 |
| $CaSO_4$ . . . . | 0,617 |
| $H_2O$ . . . . . | 0,500 |
| Rückstand . . . | 0,25 |

Soolemessungen aus gläsernen Platten bespricht

Seesalzanalysen. Istrati[5]) untersuchte Seesa (Griechenland), Italien, Odessa und Astrachan:

| | Fochis | Italien | Odessa I | Odessa II | Ast I |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl . . . | 94,28 | 94,45 | 96,50 | 96,49 | 97,81 |
| $CaSO_4$ . . . | 0,70 | 0,84 | 1,74 | 1,75 | 1,75 |
| $MgSO_4$ . . | 0,22 | 0,33 | 0,04 | 0,03 | — |
| $MgCl_2$ . . | 0,54 | 0,76 | 0,05 | 0,09 | 0,03 |
| $H_2O$ . . . | 4,01 | 3,45 | 1,20 | 1,08 | 0,45 |
| Unlöslich . . | 0,04 | 0,14 | 0,26 | 0,38 | 0,03 |

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1892 S. 464.
2) Nat. Ber. aus Ungarn 8 S. 99.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. *251.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 254.
5) Bull. soc. sciinte fizice 1892 Heft 8.

Salzgewinnung in Italien[1]). In Italien ist das Salzmonopol. Der Staat besitzt 10 Salinen, theils Bergwerke, theils salzhaltige Sümpfe, nämlich Cervia, Comacchio, Cornets Tarquinia, Lungro, Margherita di Savoia, Portoferraio, Salsomaggiore, San Felice, Cagliari, Carloforte di Sardaigne und Volterra. Davon sind Salsomaggiore, San Felice, Cagliari und Carloforte di Sardaigne an Privatunternehmer verpachtet. Die Salinen von Cervia in der Provinz Ravenna besitzen einen sehr grossen Flächeninhalt. Die Salzbecken bedecken indess nur 50 Hektar der gesammten für die Produktion bestimmten Oberfläche, wogegen die übrigen 425 Hektar zur Verdunstung dienen. Die Förderung von Cervia stellte sich i. J. 1890/91 auf etwa 190 000 Ctr. — Die Saline Comacchio hat ihren Namen von der Stadt am Po. Von der Oberfläche von 482 Hektar wurden aber bis in jüngster Zeit nur 308 Hektar für die Gewinnung von Salz benutzt. In 1858 förderte die Saline nicht mehr wie 98 000 Ctr., doch hob sich die Produktion auf 270 000 Ctr. seit Verbesserung der Becken. — Corneto Tarquinia liegt am Meeresstrande, nördlich von Civitavecchia und bildet ein Dreieck von 155 Hektar. Gegenwärtig werden nur 55 Hektar für die Salzindustrie benutzt, nämlich 45 Hektar für die Verdunstungsbecken und 10 Hektar für die Krystallisirung. Die Saline Corneto ist eine der ergiebigsten, da sie durchschnittlich 5000 Ctr. pro Hektar fördert, oder verhältnissmässig dreimal soviel als Cervia oder Comacchio. Bei einem Kostenaufwande von 64 755 Lire werden jährlich 50 000 Ctr. gewonnen. — Die Mineralsaline von Lungro gehört zum Bezirke von Castrovillari in der Provinz Cosenza. Der Ertrag erreichte in 1890/91, bei einer Auslage von 205 040 Lire, 65 000 Ctr. — Die Margherita di Savoia-Saline liegt am adriatischen Meere im südöstlichsten Punkte der Provinz Foggia. Die Werke sind durch eine von Westen nach Süden laufende Schlucht begrenzt. Von der 506 Hektar messenden Oberfläche werden 420 Hektar bearbeitet und zwar 53 Hektar für die Produktion und 280 Hektar zur Verflüchtigung des concentrirten Seewassers. Die Saline förderte zuletzt 430 000 Ctr. im Jahre und erforderte einen Betriebsaufwand von 246 393 Lire. — Portoferraio ist die kleinste vom Staate bearbeitete Küsten-Saline. Sie liegt ganz in der Nähe der Stadt und dicht bei dem Handelshafen im Golfe. Der Umfang der Werke ist 4495 Ar. Die Saline lieferte im Jahre 1891 30 000 Ctr. Salz bei einem Kostenaufwande von 32 200 Lire. — Die Anlage von Volterra empfängt ihr Wasser aus natürlichen Quellen (moje). — Die sardinischen Salinen von Cagliari und von Carloforte sind die bedeutensten in Europa. Die erstere, etwa 5 Kilom. von Cagliari, ist durch einen engen Kanal mit einem grossen Teiche verbunden, der seinerseits mit dem Meere in Verbindung steht. Dieser Teich, der 540 Hektar umfasst und 80 Centim. unterhalb des Meeresspiegels liegt, bildet den grossen Reichthum der Saline. — Carloforte misst nicht mehr als 70 Hektar, während die Krystallisationsbecken nur $9^1/_2$ Hektar einnehmen. Die Gesammtproduktion

---

1) Chem. Industrie 1893 S. 230.

der beiden Salinen beziffert sich auf etwa 1 300 000 Ctr. jährlich. — Das Salz von Salsomaggiore ist zum Einsalzen von Fleisch beliebt; doch beläuft sich die Jahresproduktion auf kaum 5000 Ctr. — San Felice bei Venedig ist viel bedeutender; der Durchschnittsertrag übersteigt jedoch selten jährlich 70 000 Ctr.

Salzgewinnung in Russland[1]). Sudsalz wird in folgenden Sudsalzwerken erzeugt: 1) Im Gouvernement Perm liegen 400 Werst oberhalb Perm an der Kama die Sudhütten bei Usolje, Lenvensk, Dědu-chinsk, Berezinsk und Solikamsk. 2) Im Archangelsker Gubernium wird Salz sowohl aus Soolen als auch aus dem Meerwasser des Weissen Meeres gesotten. 3) Im Gouvernement Vologda sind drei Sudwerke: Ledengsk, Totemsk und Sergovsk. 4) Im Nižnegoroder Gubernium sind in der Umgebung von Balachna acht Sudhütten in Thätigkeit. 5) In der Stadt Slavjansk, Gouvernement Charkov, sind mehr als 20 Sudhütten in Betrieb. 6) Im Ekaterinoslaver Gouvernement ist in Bachmut ein Sudwerk. 7) Im Warschauer Gouvernement ist hart an der preussischen Grenze in Cěchocin ein Sudwerk. 8) In Ostsibirien arbeiten 10 Sudhütten, und zwar 4 davon im Gouvernement Jenisejsk, 3 im Gouvernement Irkutsk, 2 in Transbaikalien und 1 im Jakutsker Gebiet. — Eigenthümlich ist die Salzgewinnung aus den Seen. Während der Eltonsee noch i. J. 1866 zur gesammten Salzerzeugung im Astrachaner Gubernium von 9 146 000 Pud[2]) allein 5 842 800 Pud beitrug und aus dem Baskunčaksee noch nichts gewonnen wurde, lieferte der Elton 1870 1 015 400, der Baskunčak schon 1 279 000 Pud, in 10 Jahren später zeigt der Elton nur die Erzeugung von 595 600 Pud, der Baskunčak aber schon 10 093 000 Pud, i. J. 1882 hört die Produktion am Elton auf, während der Baskunčaksee 1889 13 756 700, 1890 12 800 000 Pud Seesalz liefert. Die sämmtlichen Salzseen des Astrachaner Gouvernements lieferten 1890 nur 16 866 500 Pud Salz, während sie noch i. J. 1882 beinahe 26 Millionen lieferten. Das Baskunčaker reine Salz wird zumeist zum Einsalzen der werthvolleren Fische der Wolga und des Kaspischen Meeres verwendet, während die minderwerthigen Fische mit dem Salze der anderen Seen conservirt werden. — Trotz des geringeren Salzgehaltes der Krymischen Salzseen und der Nachhülfe durch Verdunstungsbassins, welche die Salzerzeugung vergrössern, haben dieselben doch eine ganz bedeutende Produktion. Die meisten dem Staate gehörigen Seen wurden verpachtet, und zwar zum Preise von 1 bis 4 Kopeken für jedes Pud erzeugtes Salz. Die produktivsten Seen sind die dem Staate eigenthümlichen Saks- und Sasyk-Sivaš-Seen mit der Produktion (1890) von 3 455 000 und 1 779 000 Pud, während die produktivsten Privatseen Krym-Elie und Čongar 2 026 000 und 3 600 000 Pud Salz erzeugen. Die Krym-Seen erzeugten 1890 23 519 800, die Seen des Guberniums Cherson und Bessarabien 1 708 000 Pud Seesalz. Das Seesalz kann, da das Volk sich

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 342.
2) 1 Pud = 16,38 Kilogrm.

an dasselbe gewöhnt hat, von dem Steinsalz der südrussischen Lagerstätte von Slavjano-Bachmut nicht verdrängt werden. Allein sein Absatzgebiet gegen Norden wurde abgeschnitten. Doch ermöglicht die billige Seefracht um ganz Europa herum dem Krymer Schleppsalz den Absatz in den Häfen des Bottnischen Meerbusens. Alle anderen Schleppsalzseen dienen nur dem localen Verbrauch. — Die gesammte Salzgewinnung Russlands betrug:

| | Steinsalz | Schleppsalz Seesalz | Sudsalz |
|---|---|---|---|
| 1860 | 1 352 200 | 17 157 200 | 7 723 200 |
| 1881 | 4 200 700 | 29 713 300 | 16 820 300 |
| 1882 | 5 538 900 | 79 059 300 | 17 171 400 |
| 1883 | 7 301 800 | 44 173 000 | 17 997 400 |
| 1884 | 9 613 500 | 32 724 800 | 20 163 000 |
| 1885 | 11 155 000 | 36 078 300 | 21 947 000 |
| 1886 | 14 045 800 | 38 289 500 | 20 730 700 |
| 1887 | 15 950 800 | 37 148 300 | 17 517 000 |
| 1888 | 13 978 600 | 33 646 200 | 20 326 300 |
| 1889 | 14 704 900 | 47 678 600 | 22 738 700 |
| 1890 | 13 213 000 | 47 540 800 | 24 103 400 |

## Soda.

Trona entspricht nach B. Reinitzer[1]) der Formel $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$.

Künstliche Trona. Das bei der Fabrikation der Amoniaksoda erhaltene Bicarbonat wird bekanntlich der Calcination unterworfen. Die Zersetzung ist jedoch gewöhnlich keine ganz vollkommene und so pflegt denn der calcinirten Soda noch eine geringe Menge sauren Salzes anzuhaften. Bei der Weiterverarbeitung auf Krystallsoda wird dieselbe in Wasser gelöst und die Lauge in grossen Gefässen der Abklärung überlassen; es schiesst dann daraus künstliche Trona in zum Theil prachtvollen, wasserklaren, monoklinen Krystallen an, die für gewöhnlich nicht, wohl aber in warmer Luft etwas, verwittern. Ein derartiges, in der Ammoniaksodafabrik Ebensee entstandenes Produkt entsprach nach A. Winkler[2]) der Formel $Na_3H(CO_3)_2 . 2H_2O$. — Derselbe beobachtete ein entsprechendes Chlorcarbonat $Na_3(MgCl)(CO_3)_2$. — Dasselbe wurde ebenfalls in Ebensee beobachtet und zwar bei der Verarbeitung der dortigen stark chlormagnesiumhaltigen Salzsoole auf Soda nach Solvay's Verfahren. Nach vorheriger Sättigung mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium durchfliesst nämlich diese Soole einen Röhrenkühlapparat und hierbei setzt sich die Verbindung als lästige, bis zu 10 Centim. Stärke anwachsende Incrustation an die Innenwand des gusseisernen Kühlrohres an, dasselbe zuletzt bis auf eine kleine Oeffnung verengend.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 574.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 446 u. 599.

Natürliche Soda bildet sich nach E. W. Hilgard[1]) durch Einwirkung von kohlensaurem Calcium mit überschüssiger Kohlensäure auf Natriumsulfat.

Die Ablagerungen natürlicher Soda bei Laramie bestehen nach H. Pemberton und G. P. Tucker[2]) wesentlich aus Natriumsulfat.

Natürliche Soda in Nordamerika besprechen T. M. Chatard und G. Lunge[3]). Die uralte Gewinnung von „Széksó" in Ungarn hat völlig aufgehört; egyptische Trona ist gewiss schon seit langer Zeit nicht mehr nach Europa (ausser etwa nach Kreta) gekommen, die indische Natursoda überhaupt nie. Sehr bedeutend ist aber das Vorkommen im Westen Nordamerikas. Bis jetzt werden nur verhältnissmässig geringe Mengen von der im Wasser dortiger Seeen enthaltenen Soda gewonnen. Am Owen's Lake z. B. sind die Verdunstungsbecken am Ufer in zwei Reihen angeordnet und das Seewasser wird durch eine Windmühlenpumpe zunächst in die obere Reihe gepumpt, aus der dann die untere Reihe zunächst wieder gespeist wird, in der die Verdampfung bis zur Krystallisation geht. Das zuerst auskrystallisirende Produkt (die „Rohwaare") ist weich und schlammiger Art; um es zu reinigen, zieht man die Mutterlauge ab, gibt so viel abgeklärtes Seewasser zu, dass die Krystalle wieder aufgelöst werden und füllt das Becken wieder mit concentrirter Lauge aus den oberen Becken auf. Die so erhaltene Lauge enthält viel weniger Sulfat und Chlorid als das ursprüngliche Seewasser und gibt viel reinere und grössere Krystalle. Man lässt die Krystallisation weiter gehen, unter Zusatz von frischer Lauge aus den oberen Becken, bis die kühlere Jahreszeit eintritt, und nimmt dann die Soda heraus. Sie bildet dann einen Kuchen von 50 bis 75 Millim. Dicke, ist reinweiss und enthält nur wenig Sulfat und Chlorid („beste Waare"). Folgendes sind Chatard's Analysen der „Rohwaare" und der „besten Waare" aus dem Jahre 1886:

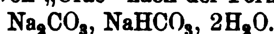
| | Rohwaare | Beste Waare |
|---|---|---|
| Unlösliches . . . | 0,22 | 0,02 |
| $SiO_2$ . . . . . | 0,10 | — |
| NaCl . . . . . | 2,58 | 0,32 |
| $Na_2SO_4$ . . . . | 1,39 | 1,25 |
| $Na_2CO_3$ . . . . | 45,28 | 45,86 |
| $NaHCO_3$ . . . . | 34,74 | 36,46 |
| $H_2O$ . . . . . | 15,90 | 16,16 |

Die in Lunge's Laboratorium gemachte Analyse eines schön krystallisirten Musters der 1892 dort fabricirten Waare zeigte folgende Resultate:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1892 S. 3624.
2) Proc. Chem. Sect. of the Franklin Inst. Januar 1893.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 3.

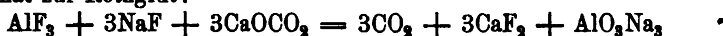
| | |
|---|---|
| Unlösliches | 0,05 |
| NaCl | 0,80 |
| $Na_2SO_4$ | 1,08 |
| $Na_2CO_3$ | 49,16 |
| $NaHCO_3$ | 30,59 |
| Andere Salze | 0,20 |
| Wasser (durch Diff.) | 18,12 |

Wie Chatard hervorhebt, stimmen seine Analysen fast genau mit der Zusammensetzung von „Urao" nach der Formel:



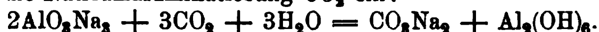
$$Na_2CO_3,\ NaHCO_3,\ 2H_2O.$$

Soda aus Kryolith wird nach dem Chicago-Ausstellungsbericht[1]) nur noch in den Werken der Pennsylvania Salt Manufacturing Co. in Philadelphia und Natrona hergestellt. Um aus Kryolith Soda zu erzeugen, erhitzt man 1 Mol. Kryolith mit 3 Mol. Calciumcarbonat zur Rothglut:



$$AlF_3 + 3NaF + 3CaOCO_2 = 3CO_2 + 3CaF_2 + AlO_3Na_3$$

laugt die Masse mit Wasser aus, filtrirt vom unlöslichen $CaF_2$ ab und leitet in die Natriumaluminatlösung $CO_2$ ein:



$$2AlO_3Na_3 + 3CO_2 + 3H_2O = CO_3Na_2 + Al_2(OH)_6.$$

Man gewinnt so Soda und Thonerde als Hauptprodukte, Fluorcalcium als Nebenprodukt. — In Natrona mahlt man das Gestein erst im Kollergange, dann im Mahlgange, hebt das Mehl zu einer aus einem langen Cylinder bestehenden Maschine, in der es eine Reihe von Sieben trifft. Das gröbere Pulver wird nachgemahlen. 25 bis 30 Kilogrm. des feinen Kryolithmehles mischt man mit 25 Kilogrm. Kalkstein, bringt diese Mischung nochmals auf Mühlen; man erhält dann ein äusserst feines und homogenes Mehl. Diese Mischung wird auf Wagen zum Calcinirhause gefahren. Dort stehen zwölf massive Backsteinöfen, die im Lichten 5 Meter lang und 2,5 Meter breit sind. Man beschickt die Flammöfen und erhitzt etwa 2 Stunden lang so stark, dass die Masse im Tageslichte rothglühend erscheint. Die wie Holzasche aussehende Reactionsmasse wird dann aus dem Ofen heraus auf einen Backsteinboden gekrückt und dort erkalten gelassen. Der gut geführte Brand besteht einerseits aus Natriumaluminat, Natriumcarbonat und -hydrat, andererseits aus Fluorcalcium und den unlöslichen Oxyden der schwermetallischen Begleiter. — Die erkaltete Masse führt man auf Bahnwagen nach dem Auslaugehaus. In demselben befinden sich 32 Auslaugekasten. Diese sind aus Kesselblech erbaut und haben 5 Centim. vom Boden weg einen aus Eisenstangen hergestellten falschen Boden, auf welchem man die Kryolithasche aufhäuft und ausbreitet. Dann laugt man mit warmem Wasser aus. Nach einigen Stunden zieht man die 35 bis 40 B. starke Lösung von $Na_6Al_2O_6$, $Na_2CO_3$ und NaOH ab und laugt den wesentlich aus $CaF_2$ bestehenden Rückstand nochmals aus. Diese schwache Lauge dient zum Auslaugen einer frischen Menge Kryolithasche, den vollkommen erschöpften Rückstand trocknet man. Er findet als Flussmittel Verwen-

1) Dingl. 1893 S. 42; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 S. 41.

dung, namentlich als Zusatz (bei Eisen- und Goldabscheidungen aus Erzen). Die starken Laugen lässt man in drei ausserhalb des Gebäudes (im Grunde liegende) Kesselblechcisternen ab. Von dort entnimmt man mit Pumpen den jeweiligen Bedarf an Lauge. — Die Zersetzung der Laugen durch Kohlensäure wird im „Carbonisirhause" vollzogen. Dort liegen mehrere mit Rührwerk versehene Mischcylinder von 20 Meter Länge und 1,5 Meter lichter Weite. Diese Cylinder sind derart mit einander verbunden, dass das in Cylinder 1 am Boden eintretende Gas der Reihe nach alle Cylinder passirt. Die Kohlensäure erhält man aus den mit Kalkstein und Koks beschickten Kalköfen. Um die Gase abzukühlen und zu reinigen, lässt man sie zunächst durch eine etwa 100 Meter lange und etwa 0,4 Meter weite Rohrleitung gehen und dann erst durch mehrere 8 Meter hohe Koksthürme, in denen ein Wasserstrom herabrieselt. Das auf diese Weise gereinigte Gas leitet man dann in der erwähnten Art in die mit Natriumaluminatlösung gefüllten Apparate unter Inganghaltung der Rührwerke so lange ein, bis sämmtliche Thonerde abgeschieden und alles Natron in Soda umgewandelt ist. Die milchig aussehende Masse wird dann in grosse schmiedeeiserne Reservoirs abgezogen und absitzen gelassen. Die Thonerde setzt sich zu Boden. Nach einiger Zeit zieht man die klare Sodalösung in Vorrathsbehälter ab. Das Thonerdehydrat wäscht man mit heissem Wasser vollkommen aus, schliesslich filtrirt man. Man verkauft es zum Theil als solches, zum Theil in Form von Thonerdesulfat und Alaun. — Die klare Sodalösung dampft man in grossen, 50 Tonnen haltenden Pfannen auf 36° B. ein. Dann überlässt man die Lauge einige Zeit der Ruhe und zieht die klare Lösung in die in einem besonderen Gebäude liegenden Krystallisationspfannen ab. Die Pfannen sind dort dreireihig aufgestellt. In denselben hängen Eisenstäbe, an denen sich die Krystalle ansetzen. Nach dem Ablassen der Mutterlauge liest man die schönsten Krystalle aus und bringt sie als „Natrona sal soda" auf den Markt, die weniger schönen Antheile wandelt man in Natriumbicarbonat um.

Zur Darstellung von Krystallsoda in kleinen Krystallen fügt man nach A. Kind (D. R. P. Nr. 66 327) zu 100 Th. Ammoniaksoda in Form eines feinen lockeren Pulvers allmählich und unter fortwährendem Rühren 70 Th. Wasser von 80 bis 90° und bearbeitet die entstandene teigartige Masse so lange, bis alles Wasser gebunden ist. Die Masse schwillt hierbei zu einem Haufwerk feiner Krystallnadeln an und ist, sobald sie hinreichend abgekühlt ist, ohne Weiteres zur Verpackung fertig. — Ein schäumendes Waschpräparat erhält man, indem man in dem mit der Ammoniaksoda zu mischenden Wasser zuvor eine beliebige Menge Seife löst.

Verfahren zur Herstellung von Soda in festen Kuchen von H. Ostermaier (D. R. P. Nr. 67 399) besteht darin, dass ungefähr 45 Th. fein gemahlener 98 bis 100proc. calcinirter Soda mit ungefähr 55 Th. Wasser in der Weise vermengt werden, dass die Soda gleichmässig in kaltes Wasser unter fortwährendem Umrühren

möglichst schnell eingetragen wird, ohne dass eine vollständige Lösung der Soda eintritt. Es bildet sich dann unter Erwärmen eine milchige Flüssigkeit, welche, in Formen ausgegossen, darin rasch erstarrt und leicht wieder ausgeschlagen werden kann.

Vorrichtung zum Verdampfen und Veraschen von gebrauchten Alkalilaugen u. dgl. Nach A. S. Caldwell (D. R. P. Nr. 67876) besteht der Ofenaufbau in der Hauptsache aus Mauerwerk und umfasst eine Zerstäubungskammer, die eine pfannenartige Sohle enthält, in welche die Flüssigkeit von einem Behälter abgelassen wird [1]).

Sodarückstände. Das Chance'sche Verfahren zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen liefert zwar reinen Schwefel, bei der unsicheren Zukunft des Leblanc'schen Verfahrens hat es aber geringe Verbreitung gefunden. Es werden nach dem Verfahren jetzt in England jährlich 35000 Tonnen Schwefel hergestellt, in Frankreich von der Gesellschaft St. Gobain einige Tausend Tonnen und in Oesterreich (Hruschau) etwa 1500 Tonnen. In Deutschland hat noch keine Fabrik das Chance'sche Verfahren aufgenommen.

Destillationsapparate, Dampfmaschinen und Dampfverbrauch der Ammoniaksodafabrikation bespricht eingehend H. P. Fassbender [2]). Das Verfahren beruht bekanntlich [3]) auf den nachstehend angeführten Umsetzungen. Durch eine, freies Ammoniak enthaltende, Soole werden Kalkofengase geblasen. Das in der Soole gelöste Ammoniak verbindet sich mit der Kohlensäure der Kalkofengase zu Ammoniumcarbonat, welches sich bei weiterem Durchleiten der Kalkofengase in Ammoniumbicarbonat verwandelt; dasselbe setzt sich mit dem Natriumchlorid zu dem schwerlöslichen (bezw. in Soole nahezu unlöslichen) Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid um, welch letzteres in der Lauge gelöst bleibt. Durch Trennung der Mutterlauge von dem ausgefallenen Natriumbicarbonat und Calcinirung desselben wird Soda erhalten. Durch Destillation der Mutterlauge unter Anwendung des aus dem Kalkofen stammenden gebrannten Kalkes wird das Ammoniak gasförmig gewonnen und dient sofort wieder zur Bereitung ammoniakhaltender Soole, welche wieder in der Fällung mit Kalkofengasen behandelt wird. Um diese Umsetzungen zu erzielen, können die mannigfaltigsten Wege eingeschlagen werden, z. B. kann man zur Darstellung der ammoniakalischen Soole möglichst trockenes Ammoniakgas in nahezu gesättigte Soole leiten und die Lauge direct mit Kalkofengasen behandeln, oder feuchtes Ammoniakgas in Soole leiten und die erhaltene salzschwache Lauge über Steinsalz laufen lassen, ehe man sie der Fällung übergibt, oder sehr feuchtes Ammoniakgas abkühlen und das Condensat, eine mehr oder weniger starke Ammoniakflüssigkeit,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *301.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *139 u. *224.
3) Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 14. Aufl., S. 472.

in ein mit Salz gefülltes Gefäss leiten u. s. w. Zur Darstellung des Ammoniakgases kann man den Destillirapparat mit frischem Kesseldampf betreiben oder den Abdampf der Maschinen verwenden, in jedem dieser Fälle kann man entweder in sämmtlichen Destillationsapparaten einen höheren Druck wie den der Atmosphäre zulassen, oder in einigen derselben den Druck soweit vermindern, dass er unter den der Atmosphäre sinkt. Solcher Verschiedenheiten lassen sich beim Fällprocess, bei der Trennung des Bicarbonates von der Mutterlauge und bei der Calcination ebenfalls eine ganze Reihe angeben. Für bestimmte Bau- und Fabrikationsverhältnisse hat die eine Arbeitsmethode gewisse Vortheile vor der anderen, freilich gibt es auch Einrichtungen, die überall nur ungünstige Betriebsresultate geben können. — Verfolgt man den Lauf des Ammoniaks in quantitativer Hinsicht durch einen ganzen Turnus, wie er durch vielfache Analysen der Laugen in den verschiedenen Betriebsstationen ermittelt wurde, so lassen sich in den von uns gewählten Apparaten folgende Ergebnisse sicher einhalten. — Die Soole wird mit einem Gehalt von 70 Kilogrm. titrirbarem Ammoniak im Kubikcentimeter in dem Ammoniakabsorber angestellt. Diese Fällflüssigkeit gelangt in der zweitobersten Abtheilung der Fällcolonne zur Beschickung, und es wird für je 1 Kubikcentim. Beschickung etwas mehr wie $^1/_6$ Kubikcentim. gereinigte frische Soole in der obersten Colonnenabtheilung vorgeschlagen, welche zum Waschen der Colonnengase vor ihrer Ausströmung aus dem Apparate dient. Erst in der dritten Abtheilung findet die Mischung des Inhaltes der beiden oberen statt und ist nun der weitere Gang des Processes ein solcher, wie wenn man Soole, welche 6 Proc. Ammoniak titrirt, verwendet hätte, wovon aber nur wenig Ammoniak von den Ausströmungsgasen mitgerissen wurde. Es ist deshalb im Nachfolgenden eine 6 Proc. Ammoniak titrirende Soole, mit etwa 270 Kilogrm. Kochsalz im Kubikmeter, einer gewissen Quantität Kohlensäure und 0,5 Kilogrm. Ammoniak als Sulfat (herrührend vom Gypsgehalt des Steinsalzes) als Ausgangspunkt angenommen und alle Procentangaben darauf bezogen [1]).

Nach dem Ausblasen dieser beschriebenen Fällflüssigkeit findet sich das Ammoniak wie folgt wieder vor:

1. Etwa 0,9 Proc. Ammoniak mit Kohlensäure verbunden in der Mutterlauge [2]); die Bestimmung desselben geschah durch Titrirung der abfiltrirten Mutterlauge, wobei also etwa gelöstes Natriumbicarbonat als Ammoniak mittitrirte.

---

1) In dem Schema wird von der Erzeugung des gasförmigen Ammoniaks auf die fertige 6 Proc. Ammoniak titrirende Soole unmittelbar übergegangen. Die Bereitung dieser Soole nach Salz- und Ammoniakgehalt für 10 Tonnen tägliche Sodaproduktion wird in einer besonderen Rechnung behandelt. Alle Procentangaben verstehen sich als Volumprocente.

2) Da sich alle Procentangaben auf die 6 Proc. haltende Soole, von welcher ausgegangen wurde, beziehen, so mussten die Ergebnisse der Laugenuntersuchungen nach den Laugenquantitäten entsprechend umgerechnet werden, hier z. B. gibt der durch die Analyse ermittelte Procentgehalt an Ammoniak, multiplicirt mit der täglichen Mutterlaugenmenge und dividirt durch das Tagesquantum der 6 Proc. Ammoniak enthaltenden Soole, die Zahl 0,9 Proc.

2. Etwa 4,6 Proc. Ammoniak in Form von Chlorammonium in der Mutterlauge; die Ermittlung geschah durch Untersuchung der abfiltrirten Mutterlauge im Ammoniakbestimmungsapparat unter Subtraction des den Kreislauf in unverändertem Zustande mitmachenden Ammoniumsulfats.

3. Etwa 0,5 Proc. Ammoniak findet sich in den Ausströmungsgasen der Colonne; dies ergibt sich durch Subtraction der Posten 1 + 2 von 6 Proc.

Das unter 1 angeführte Ammoniak bleibt in der Lauge und geht mit derselben in die Destillation; der am feuchten Bicarbonat anhaftende Theil ist so gering, dass er unberücksichtigt bleiben kann.

Das unter 2 angeführte, in der Mutterlauge als Chlorammonium enthaltene Ammoniak (etwa 4,6 Proc.) geht zum grössten Theil in die Destillation, ein kleiner Theil haftet an dem feuchten Bicarbonat und bewirkt neben unzersetztem Chlornatrium, dass die calcinirte Soda statt volle 100° nur 97 bis 99° zeigt (entsprechend 0.046 bis 0,138 Proc. Ammoniak), hierfür wird 0,08 Proc. Ammoniak gesetzt, dasselbe findet sich in den aus dem Calcinirapparat abgesaugten Gasen vor; es wird von Wasser absorbirt, welches zur Soolenbereitung dient.

Das unter 3 angeführte Ammoniak wird von den Ausströmungsgasen der Colonne in einen Waschapparat transportirt, wo etwa 0,3 Proc. Ammoniak von Soole aufgenommen wurden, welche unmittelbar darauf behufs Bildung von Fällflüssigkeit in den Ammoniakabsorber gelangt; die unabsorbirten 0,2 Proc. Ammoniak gehen mit den Ausströmungsgasen in einen zweiten Waschapparat, wo etwa 0,17 Proc. von Wasser aufgenommen wird, welches zur Soolenbereitung dient, und welches gemeinschaftlich mit dem unter 2 angeführten Ammoniak des Calcinirapparates die Reinigung der Soole von Gips bewirkt, bez. in der frischen Soole in Form von Carbonat gelöst bleibt. Der Rest von etwa 0,03 Proc. wird in einem Säurebehälter zurückgehalten.

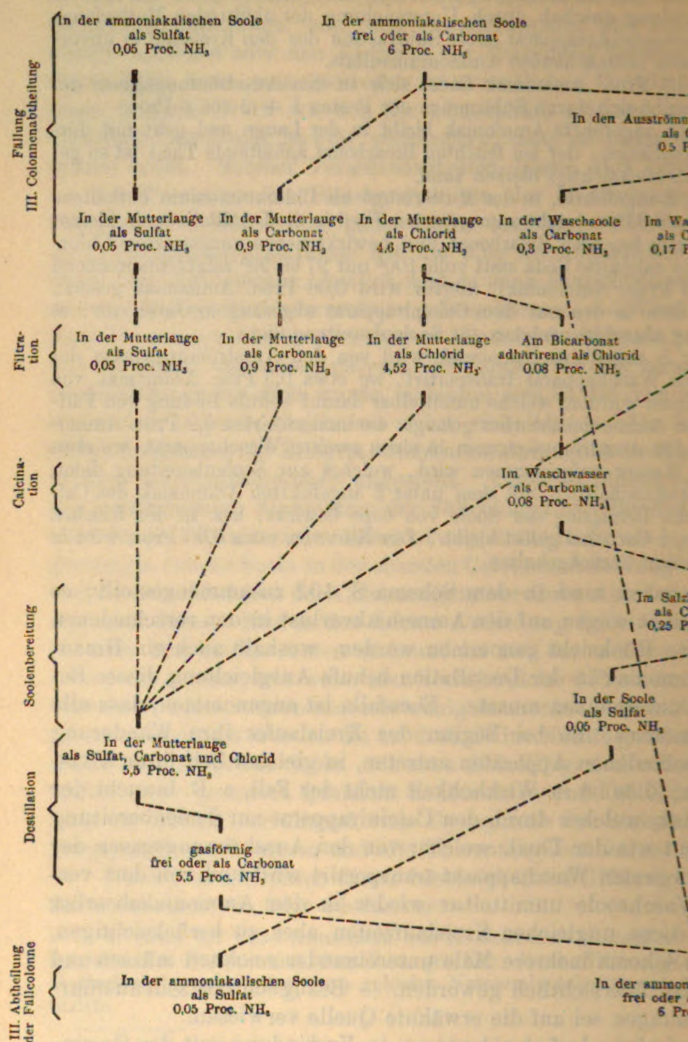
Diese Angaben sind in dem Schema S. 402 zusammengestellt; es ist der Einfachheit wegen auf den Ammoniakverlust in den verschiedenen Stationen keine Rücksicht genommen worden, weshalb auch ein Hinzufügen von Ammoniak in der Destillation behufs Ausgleichung dieser Betriebsverluste unterbleiben musste. Ebenfalls ist angenommen, dass alle Antheile Ammoniak, die bei Beginn des Kreislaufes ihre Wanderung nach den verschiedenen Apparaten antreten, in gleicher Zeit ihren Kreislauf vollenden; dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall, z. B. braucht der Theil Ammoniak, welcher durch den Calcinirapparat zur Soolenbereitung geht, mehr Zeit wie der Theil, welcher von den Ausströmungsgasen der Colonne in den ersten Waschapparat transportirt wird und von dort vermittels der Waschsoole unmittelbar wieder in den Ammoniakabsorber gelangt; um diese ungleichen Kreislaufzeiten aber zu berücksichtigen, hätte man das Schema mehrere Male untereinander zeichnen müssen und es wäre weniger übersichtlich geworden. — Bezüglich der sehr ausführlichen Berechnungen sei auf die erwähnte Quelle verwiesen.

Ammoniaksodafabrikation in Verbindung mit der Gewinnung von Chlor nach Weldon-Pechiney[1]) ist mit Erfolg von der Fabrik in Szczakowa ausgeführt. Nach S. Pick[2]) besteht das Verfahren darin, dass das Chlorcalcium der Endlaugen nach dem bekannten Schaffner'schen Processe mittels Kohlensäure und Magnesia, welch'

---

1) Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 494.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 97.




letztere im Processe wiedergewonnen wird, in Chlormag
geführt und aus diesem nach dem Weldon-Pechine
fahren Chlor gewonnen wird. Dieses wird gegenwärtig zu
von chlorsaurem Kali benutzt, ausserdem ist die Erzeugun
kalk in Aussicht genommen.

Zur Herstellung von Chlor aus den Rü
der Ammoniaksodafabrikation wird nach F. M

O. J. Steinhart (D. R. P. Nr. 68718) regenerirter Braunstein mit Calciummagnesiumchlorid zusammen erhitzt; die Neuerung besteht darin, dass der nach der Wechselwirkung von Mangansuperoxyd, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Wasser nun aus Manganchlorid, Magnesiumhydrat und Calciumchlorid bestehende Rückstand mit Wasser gekocht wird, damit sich das Manganoxyd und ein Theil der Magnesia abscheidet. Die hierbei erhaltene Lösung von Calcium- und Magnesiumchlorid (mit wenig Manganchlorid) gelangt in den Chlorentwickler zurück und dient nach Zusatz von $MnO_2$ und einer neuen Menge Magnesiumchlorid, welche das Chlor der Abwässer enthält, zur weiteren Chlorgewinnung [1]).

Zur Verwerthung der Laugen der Ammoniaksodafabriken soll sich nach einem Bericht in der „Times“ [2]) in der Fabrik von Brunner, Mond & Cp. das Ghlorverfahren von Mond (Pat. 40685; J. 1887, 542) so gut machen, dass der Leblanc-Industrie nun auch der Chlorkalk entzogen werden dürfte. Dazu bemerkt F. Quincke [3]), das Verfahren werde wesentlich nach Pat. 54540 (J. 1891, 380) ausgeführt; es umfasst 5 Arbeiten: 1. Darstellung des Salmiaks durch Ausfrieren aus den Abfalllaugen der Ammoniaksoda. — 2. Vergasen des Salmiaks in antimonbelegten Gefässen durch Einbringen desselben in geschmolzenes Zinkchlorid. — 3. Abscheidung des Chlors aus den Salmiakdämpfen bei 4 bis 500° durch kaolinhaltige Magnesiakugeln in ausgemauerten Gefässen, wobei das Ammoniak fortgeht. — 4. Zersetzung der entstandenen Chlorverbindung in denselben Gefässen durch Einleiten von 800 bis 1000° heisser Luft unter Erzeugung 7- bis 10proc. Chlors. — 5. Abkühlen der Magnesiakugeln durch kalte Luft auf 400°, worauf von Neuem Salmiakdämpfe aufgeleitet werden. — Jedenfalls erfordert das Verfahren viel Brennstoff. Die technischen Schwierigkeiten des Processes, der stets gasdichte Retorten und Leitungen bei Temperaturen von 350 bis 1000° verlangt, sind natürlich ganz hervorragend: die Anlagekosten müssen sehr hoch sein, Reparaturen zweifellos sehr häufig nothwendig werden. Das Zinkchlorid, in dem der Salmiak vergast wird, wird ziemlich lange seinem Zweck dienen können; die Magnesiakugeln werden vermuthlich öfters zu ersetzen sein; ob sie wirklich alles Chlor des Salmiaks aufnehmen, ob sich die Salzsäurebildung sehr einschränken lassen wird, ob vor Allem das Chlor ganz salzsäurefrei ist oder erst noch gewaschen werden muss, sind Fragen, die sich ohne Kenntniss des Betriebes nicht entscheiden lassen.

## Chlor.

Zur Elektrolyse von Kochsalzlösungen ist nach E. B. Cutten (D. R. P. Nr. 69461) mit einem eisernen Behälter *A* (Fig. 79)

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *364.
2) B. Börsenztg. 502 S. 3.
3) Chem. Industrie 1893 S. 10.

ein Pol der Batterie *G* verbunden, so dass dieses Gefäss die Kathode bildet. Die Anode *C* wird von einem Klotz *F* von Retortenkohle aufgenommen, der von isolirendem Material *b* umgeben ist und sich am Boden des Diaphragmas aus Thon *B* befindet, so dass er nach aufwärts in letzteres hineinreicht. Das Diaphragma ist blos in seinem mittleren Theile *d* porös, oberhalb und unterhalb dieses Theiles (bei *c* und *e*) aber glasirt und nicht porös. Zwischen *B* und dem Boden des Gefässes *A* ist ein hinreichender Raum zur Ansammlung der Aetznatronlösung freigelassen, welche auf diese Weise ausser Berührung mit dem Diaphragma bleibt. Der obere Theil der Innenseite des Gefässes *A* ist mit Firniss oder anderem Isolirstoff *f* überzogen; die Bildung von Aetznatron soll auf diese Weise auf die Kathodenfläche unterhalb dieses Ueberzuges beschränkt werden, um den oberen Theil der Salzlösung im Gefäss *A* so weit wie möglich von Aetznatron frei zu halten. Der Boden des Gefässes *A* ist trichterförmig gestaltet und mit einem Hahn *a* versehen, um die Lösung leichter abziehen zu können. Der obere Theil von *B* ist geschlossen mittels eines Deckels *D*, in welchen das Rohr *E* mündet, das mit einer Pumpe in Verbindung steht, zur Abführung des Chlors [1]).

Der Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Aetzalkalien von C. A. Faure (D. R. P. Nr. 70 727) besteht aus einer Anzahl von Elementen, deren Wandungen aus Mauern *A*

Fig. 79.

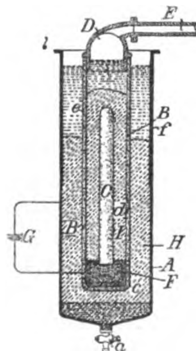
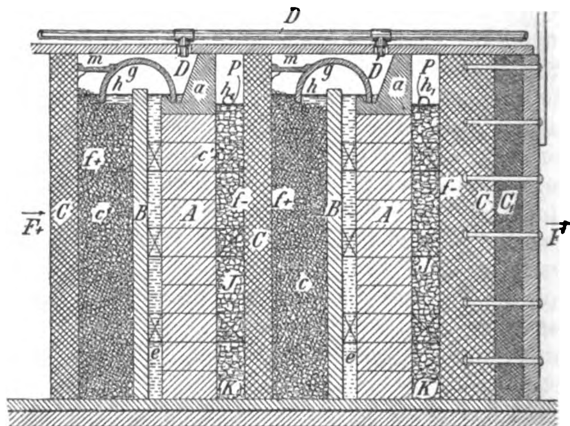



Fig. 80.




(Fig. 80) aus porösen Ziegelsteinen gebildet werden, die mit einem Aufsatz *a* aus nicht porösem Material versehen sind. Parallel zu diesen Mauern *A* und in einiger Entfernung von denselben werden die gleichfalls aus porösen Ziegeln gefertigten Diaphragmen *B* aufgestellt und je

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *461.

zwei Elemente werden durch eine Scheidewand $C$ aus Lehm, Kohle, Bitumen und zusammengebackenem Geröll getrennt, welche Masse in einem Ofen hoch erhitzt und zu einer nicht porösen leitenden Elektrode umgewandelt ist. Sämmtliche Elemente werden auf ein gegen Flüssigkeit undurchdringliches und nichtleitendes Grundgemäuer gesetzt, welches beispielsweise aus mit bituminösem Lehm verschmierten Fliesen hergestellt ist. Die verschiedenen Mauern, Scheidewände und Diaphragmen sind unter einander durch Blöcke fest verbunden, welche eine freie Circulation der Flüssigkeit in jedem Element gestatten. Die zwischen den Elektroden $C$ befindlichen Zellenabtheilungen werden an der Seite durch Mauern aus Steinzeug und Lehm abgeschlossen und isolirt. — Auf jeder Seite der Elektroden $C$ wird dichter Koks $c$ und $c^1$ aufgeschüttet, welcher die Wirkung der leitenden, als Elektrode dienenden Wand $C$ unterstützt und dieselbe vor der zerstörenden Wirkung schützt, welche die dort freiwerdenden elektrolytischen Zersetzungsprodukte, Sauerstoff und Aetznatron, ausüben. Der Sauerstoff, welcher sich zusammen mit dem Chlor entwickelt, greift unter Bildung von Kohlensäure den Koks an, so dass von Zeit zu Zeit neuer Koks aufgeschüttet werden muss. In gewissen Fällen empfiehlt es sich, die Wände $C$ gegen die Wirkung des Aetznatrons durch gusseiserne Platten zu schützen, welche man unmittelbar auf diese Wände $C$ auflegt und durch einen aus Kokspulver gefertigten Kitt an denselben befestigt und abdichtet. — Durch die Röhren $D$ wird eine Lösung von Seesalz in die Kammern $e$ eingeführt. In Folge der Porosität der Wände $A$ und $B$ dringt diese Flüssigkeit in die Abtheilung $J$ mit dem Koks $c^1$ und in den Raum, in welchem sich der Koks $c$ befindet, ein. Der elektrische Strom fliesst durch die Batterie in der Richtung der Pfeile, so dass das Chlor sich an der positiven Seite $f^+$ entwickelt, während das Aetzalkali sich an der negativen Seite $f^-$ ansammelt. Die bei $f^+$ entwickelten Gase werden in umgekehrten Rinnen $g$ angesammelt, welche sich einerseits auf die Aufsätze $a$ und andererseits auf die Wände $C$ stützen. Der über der Koksschicht neben der Rinne $g$ freibleibende Raum wird durch Platten $m$ überdeckt. An der Seite der Aufsätze $a$ sind Vertiefungen zur Aufnahme der einen Seite der Rinne $g$ angebracht, und da in dieser Vertiefung beständig eine gewisse Menge von Flüssigkeit zurückgehalten wird, so wird ein hydraulischer Verschluss gebildet, welcher um so sicherer ist, je höher die Flüssigkeit über die untere Kante dieses Wasserverschlusses hinwegragt.

Wenn man durch eine derartige Zersetzungsbatterie einen elektrischen Strom schicken würde, so würde man an der positiven Elektrode bei weitem mehr unterchlorige Säure als Chlor erhalten. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man zunächst eine Natronsulfatlösung oder Schwefelsäure in die Batterie einführt und alsdann während der Einwirkung des elektrischen Stromes auf diese Lösung nach und nach Mengen von Alkalichloridlösungen hinzusetzt.

Nach einer gewissen Zeit der Einwirkung sammelt sich die Schwefelsäure an den positiven Elektroden an und concentrirt sich auf diese Weise in den mit Koks gefüllten Kammern, während das Natron sich in die Räume zwischen den Wänden $A$ und $C$ hinüberbegibt. Die freie Schwefelsäure wirkt alsdann auf die Seesalzlösung ein, welche man in constantem Strome zufliessen lässt, und es findet

eine Bildung von schwefelsaurem Natron und Salzsäure statt, welch letztere ihrerseits auf die unterchlorige Säure einwirkt und die gesammte Menge des Chlors in Freiheit setzt, welche durch den Koks hindurchdringt und in der umgekehrten Rinne *g* aufgefangen wird. Die verschiedenen auf diese Weise durch Scheidewände getrennten Lösungen werden durch Hinzufügen von Wasser, welches durch die Röhren *K* einströmt, auf einem genau gleichen Dichtigkeitsgrad erhalten. Das Aetznatron, welches die Scheidewand *A* durchdrungen hat, gelangt in die Abtheilung *J* und hat das Bestreben, die Dichtigkeit der Lösung dort zu erhöhen. Durch Zugeben von Wasser wird indessen eine Erhöhung des specifischen Gewichtes verhindert. Das Salzwasser, welches sich in *e* befindet, wird beständig erneut und hält die Säure und die Alkalilösung von einander getrennt, da sie sich sonst trotz ihrer gleichen Dichtigkeit mit einander mischen und verbinden würden.

Die Salzlösung und die alkalische Lösung berühren sich auf einer Fläche, welche infolge der Regelung des Abflusses der Alkalilauge in der Mitte der porösen Scheidewand sich befindet. Eine merkliche Vermischung tritt indessen nicht ein.

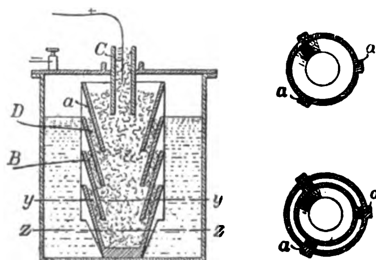
Das Niveau $h^1$ in der Abtheilung *J* wird niedriger als das Niveau *h* in den benachbarten Abtheilungen gehalten, und zwar dadurch, dass man die Natronlauge durch ein Ueberlaufrohr *p*, welches in der geeigneten Höhe in der Seitenwand der Batterie angebracht ist, abfliessen lässt. Man regelt den Abfluss derart, dass die Flüssigkeit von *e* nach *J* in dem Maasse überfliesst, als die Bildung von Aetznatron vor sich geht, die ja während des Betriebes durch Analyse leicht controlirt werden kann. Zu bemerken ist noch, dass man auch die für die Aufnahme des Aetznatrons bestimmte Kammer mit Koksstücken füllen kann.

Die der Elektrolyse zu unterwerfende Salzlösung wird vor ihrem Eintritt in die Batterie auf eine Temperatur von 20 bis 30° erhitzt. Rechnet man zu dieser Wärme diejenige hinzu, welche beim Durchgang des elektrischen Stromes durch das Elektrolyt entwickelt wird, so ergibt sich in der Batterie eine Temperatur von 60°, welche die Umwandlung des Chlors begünstigt und die Leitungsfähigkeit des Bades erhöht.

Die bei der Elektrolyse sich entwickelnden gasförmigen Produkte bestehen hauptsächlich aus Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure. Man lässt dieselben durch einen Waschapparat streichen und leitet sie über Kalkhydrat, wodurch man Chlorkalk erhält. Vorzuziehen ist es indessen, die Gase zunächst durch glühenden Koks zu leiten, der die Kohlensäure vollkommen in Kohlenoxyd verwandelt, das sich dem Kalk gegenüber indifferent verhält.

Bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösung besteht nach Th. Graney (D. R. P. Nr. 71 674) die Zelle *B* (Fig. 81, 82 und 83) aus einer Anzahl kegelförmiger Theile, welche in der Weise in einander gesetzt sind, dass zwischen ihren Wandungen freie Zwischenräume verbleiben; diese werden dadurch geschaffen, dass man an der Aussenseite der einzelnen Theile Rippen oder Vorsprünge *a* anbringt. Die Zelle *C*, die auch fortgelassen werden kann, hat nur den Zweck, die Kohleanode bis über die Fläche der Lösung hervortreten zu lassen [1]).

Fig. 81 bis 83.

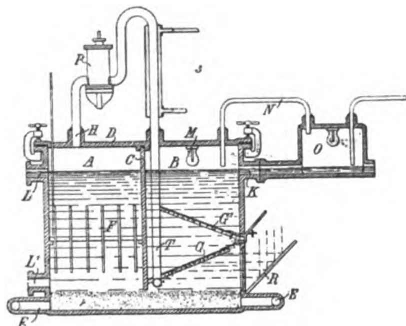



1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *710.

Das Diaphragma für elektrische Zellen zur Zerlegung der Alkalichloride besteht nach A. Riekmann (D. R. P. Nr. 71 378) aus Leim, welcher mit Bichromat behandelt ist, und Asbest oder Fasermasse von ähnlicher Eigenschaft, so dass ersterer die Hauptmasse ausmacht und letzterer diese als fein verzweigtes Gerüst durchsetzt. — Die Versuche, für den Zweck Diaphragmen zu verwenden, welche ausschliesslich aus mit Kaliumbichromat behandeltem Leim bestehen, sind an der geringen Zähigkeit derselben gescheitert; Mischungen von dergleichen Leim mit pflanzlichen oder thierischen Fasern, die wohl bezüglich der Festigkeit genügen, sind andererseits dadurch unbrauchbar, dass die bei der Elektrolyse durch Einwirkung des freiwerdenden Chlors sich bildende Chromsäure die Fasern sehr rasch zerstört. Dagegen erzielt man mittels der Durchsetzung der mit Bichromat behandelten Leimmasse mit Asbest und Fasern von ähnlicher Eigenschaft sehr dauerhafte, Diffusion nicht gestattende und dem Strom nur geringen Widerstand bietende Diaphragmen. Ein zweckmässiges Verfahren zur Herstellung besteht darin, dass man Leim oder Hausenblase in möglichst wenig Wasser löst, mit etwa 15 bis 20 Proc. Kaliumbichromat (auf den Leim bezogen), welches in wenig Wasser gelöst wird, innig vermischt, dann Asbest gut damit verrührt, aus dem Gemisch Blätter oder Platten formt, diese sehr gut trocknet und schliesslich kräftiger Belichtung durch die Sonne aussetzt. Oder man trägt den mit Bichromat behandelten Leim auf Asbestpapier auf und lässt gut einziehen. Anstatt die Gebilde zu belichten, kann man sie auch durch ein Bad aus unterschwefligsaurem Natron ziehen.

Aetzkali und Salzsäure durch Elektrolyse von Alkalichlorid. Nach J. P. Roubertie, V. Lapeyre und U. Grenier (D. R. P. Nr. 67 754) ist der innen mit Glas u. dgl. bekleidete Bottich durch Scheidewand *C* (Fig. 84) in zwei Fächer *A* und *B* getheilt, welche bis zur Unterkante von *C* mit gepulvertem Kochsalz gefüllt werden. Ferner führen zwei mit Hähnen ausgerüstete Rohre *E* dem unteren Theil des Bottiches gesättigte Kochsalzlösung zu. Je eines dieser Leitungsrohre *E* mündet in je eines der Fächer *A* und *B* ein, in welchen die Elektrolyse vor sich gehen soll. Das Fach *A* ist mit negativen Eisenelektroden *F* versehen, welche über der Kochsalzschicht gelegen und mit dem negativen Pol der verwendeten Elektricitätsquelle verbunden sind. Diese Elektroden *F* stehen senkrecht und sind von rechteckigen, unter sich vereinigten

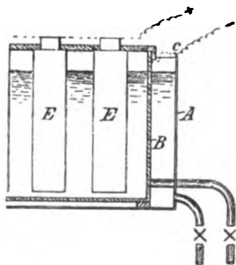
Fig. 84.



Platten gebildet. Das andere Fach *B* enthält die positiven Elektroden $G\,G^1$, welche schräg angeordnet und mit dem positiven Pol verbunden sind. Sie bestehen aus einem beliebigen versilberten Metall, aus Blei oder aus versilbertem Glas; sie können auch aus Kohle hergestellt sein. Das negative Fach *A* ist luftdicht verschlossen und hat im Deckel eine Oeffnung *H* für den Auslass des gebildeten Wasserstoffes. Der Abzug dieses Gases kann mittels einer Saug- und Druckpumpe *P* beschleunigt werden, welche das Gas aus *A* absaugt und in das positive Fach *B* drückt. Das Druckrohr *T* dieser Pumpe reicht bis nahe zum Boden des Faches und mündet in ein gelochtes Querrohr ein, welches unter den positiven Elektroden gelegen ist. Das Gas tritt aus diesem Querrohr in Gestalt von Blasen aus, welche, den schräg ansteigenden Flächen der positiven Elektroden $G\,G^1$ folgend, sich auf diesem Wege mit dem an diesen Elektroden freigewordenen Chlor zu Chlorwasserstoff verbinden, dessen Auflösung in Wasser, die Salzsäure, durch einen seitlichen Rohrstutzen *K* abfliesst. Am negativen Pol wird das gebildete Natron durch den hochsteigenden Wasserstoff bis zur Oberfläche des Elektrolyten mitgerissen und fliesst von da durch einen seitlichen Rohrstutzen *L* ab; die Concentration dieser Natronlösung wird später vorgenommen. Der am unteren Ende des Faches *A* angebrachte Rohrstutzen $L^1$ dient zur Entleerung dieses Faches. Der Zufluss und der Abfluss der Flüssigkeiten werden nach der Stärke der benutzten Elektricitätsquelle geregelt. Will man eine concentrirte Natronlösung erhalten, so kann man die Kochsalzlösung von oben in das negative Fach einfliessen und Aetznatronlösung unten aus diesem Fach ablaufen lassen [1]).

Elektrolytische Vorrichtung von E. Andreoli (D. R. P. Nr. 69 720) soll besonders zur Zerlegung von Chlornatrium, aber auch zur Elektrolyse von Sulfaten und Nitraten dienen. Die Zersetzungszelle besteht aus einer äusseren, die Kathode bildenden Kufe *A* (Fig. 85) aus Eisen, einer Kufe *B* aus poröser Kohle, welche mit der Kufe *A* elektrisch durch einen Leiter *c* verbunden ist, der geringeren Querschnitt hat als der jene mit der Stromerzeugungsmaschine verbindende Leiter, und den in die Kufe *B* eingehängten Anoden *E* aus Retortenkohle oder Platin. Die Kufe *B* ist abgedeckt; dieselbe kann auch aus feiner Drahtgaze hergestellt werden, indem man dieselbe unter Befestigung auf einem eisernen Gerüst so vielfach auf einander legt, dass Wände von genügender Stärke entstehen. Sie wird theilweise oder ganz in die die Kufe *A* erfüllende Lösung eingetaucht. Anstatt die Anoden aus Retortenkohle herzustellen, in welchem Falle

Fig. 85.




1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *274.

sie mit 3 bis 4 Centim. gegenseitigem Abstand und parallel zu den Seiten der beiden kufenförmigen Kathoden *A* und *B* anzuordnen sind, kann man sie auch aus Platinblech bestehen lassen, oder man bildet aus Platindrahtgaze eine freie Bewegung der Flüssigkeit zulassende, kufen- oder korbartige Anode, welche man in die Hülfskathode *B* einhängt. Im Innern dieser Anodenkufe entsteht dann unterchlorigsaures Natron, während aussen herum die Bildung von Natron und das Freiwerden von Wasserstoff vor sich gehen sollen [1]).

Die Anode für elektrolytische Zersetzungsapparate von A. Henneton (D. R. P. Nr. 68 318) besteht aus einem gegen das Bad isolirten Rahmen aus gut leitendem Material, welcher zur Stromleitung dient, und aus in diesem Rahmen befestigten Drähten aus unangreifbarem gut leitenden Material, welche zur Bildung der Anodenoberfläche dienen [2]).

Das elektrolytische Verfahren von H. Blackmann (D. R. P. Nr. 69 087) besteht darin, dass man den Elektrolyten während der Elektrolyse schleudert, um die Zersetzungsprodukte nach ihrem verschiedenen specifischen Gewicht zu trennen bez. getrennt ableiten zu können (?).

Elektrolyse von Alkali- bez. Erdalkalisalzen nach E. Hermite und A. Dubosc (D. R. P. Nr. 67 851). In dem schematischen Apparat (Fig. 86 und 87) bezeichnet *S* die Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisalzes, *M* eine Schicht Quecksilber, welche als auf der Oberfläche der Salzlösung ruhend dargestellt ist, *E* das Wasser oder die Säure, welche dazu dient, dem Amalgam das Metall zu entnehmen, um die Base oder das Salz, welches man herstellen will, zu geben. Das Gefäss ist mit Elektroden versehen; die positive taucht in die Lösung *S* ein und die negative führt zur unteren Fläche der Quecksilberschicht. Der elektrische Strom zersetzt die Salzlösung in gewöhnlicher Weise, und das am negativen Pol ausgeschiedene Metall bildet ein Amalgam an der unteren Fläche $x\,x^1$ des Quecksilbers. Da dieses weniger dicht ist als das Quecksilber, so dringt es durch die Schicht *M* und sammelt sich an der oberen Fläche $y\,y^1$ des Quecksilbers; hier wird dasselbe durch die Berührung mit dem Wasser zersetzt und man erhält sogleich in *E* die Base oder die Lösung der Alkali- oder Erdalkalibase in einem nach Belieben veränderlichen Concentrationsgrade, je nach der Dauer des Durchganges des elektrischen Stromes. Nimmt man ein Gefäss, in welchem sich eine Schicht amalgamirten Quecksilbers *M* und über demselben eine Schicht Wasser

Fig. 86.

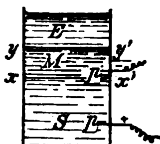
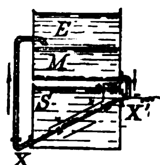



Fig. 87.

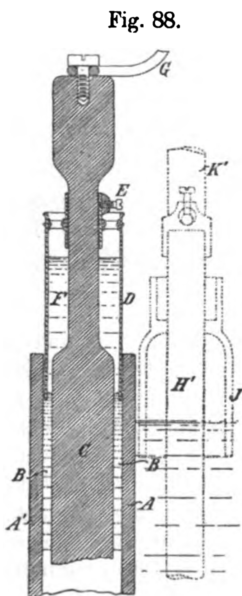



1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *529.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *353.

befindet, so gibt das Amalgam sein Metall an das Wasser ab, um die Base zu bilden, und das reine Quecksilber sinkt auf den Boden $x\,x^1$. — Um nun die untere Schicht des reinen Quecksilbers mit der Lösung in Berührung zu bringen, läuft die untere Schicht $x\,x^1$ (Fig. 87) des reinen Quecksilbers in Form eines dünnen Strahles $X^1 X$ über die schiefe Fläche, wobei dasselbe durch die Salzlösung geht. Das gebildete Amalgam wird in $X$ in irgend einer Weise der Einwirkung der Salzlösung und des Stromes entzogen und wird mittels einer Hebevorrichtung von $X$ wieder nach oben hinaufbefördert. In $M$ vollzieht sich die Trennung nach Dichtenunterschied, wie dies oben beschrieben wurde. Das Wasser absorbirt das Metall, um die Base zu bilden, und das ausgeschiedene Quecksilber fällt zu Boden. Dasselbe läuft dann ab, wird amalgamirt und kommt nach $M$ zurück. — Es werden dann Vorschläge zur praktischen Ausführung dieses Verfahrens gemacht [1]).

Elektrolyse. Nach C. Kellner (D. R. P. Nr. 70 007) besteht die Kathode aus einer lothrechten, dünnen Quecksilberschicht, welche durch den Strom leitende Scheidewände vom Anodenraume, der die Lösung des Elektrolytes enthält, getrennt ist; über der Quecksilberschicht fliesst während der Elektrolyse Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit hinweg, während etwa entwickelte Gase aus dem Anodenraume abgesaugt werden oder frei entweichen. Das Quecksilber soll eine vermittelnde Rolle zwischen dem durch die Scheidewand davon getrennten Elektrolyt und dem damit in Berührung befindlichen Wasser spielen, indem es beispielsweise bei der Elektrolyse des Chlornatriums das als Kathion abgespaltene Natrium in metallischem Zustande durch die Scheidewand aufnimmt und es fortwährend an das Wasser abgibt, welches unter Wasserstoffentwickelung und Erwärmung damit NaOH bildet. Als sehr brauchbar und haltbar soll sich im Grossbetriebe folgende Vorrichtung bewährt haben. Die Scheidewände $A$ (Fig. 88), welche das Quecksilber vom Anodenraume trennen und gleichzeitig halten, können aus porösem Thon, aus mit gelatinöser Masse getränkten, auf einer gelochten Schieferplatte liegenden Asbestpappe, aus zwei wechselständig gelochten Schieferplatten mit einer Zwischenlage aus Glas- und Schlackenwolle, Stärke und Kohle bestehen, welch' letztere vor dem Einsetzen in den Apparat in concentrirte Natronlauge oder kochendes Wasser getaucht wurden. Zwischen

Fig. 88.




1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *302.

diesen Scheidewänden befindet sich das Quecksilber *B*. Um so wenig als möglich von diesem Metalle anwenden zu müssen und dennoch einen billig herzustellenden Kathodenraum zu schaffen, ist ein Verdrängungskörper *C* angeordnet. Dieser wird am besten aus Gusseisen angefertigt; er füllt den Raum zwischen den Scheidewänden beinahe vollkommen aus und gestattet dem Quecksilber, nur eine sehr dünne Schicht zu bilden. Gleichzeitig dient dieser Verdrängungskörper dazu, das Reactionsgefäss *D* in einer bestimmten Höhe zu halten. Dieses Reactionsgefäss besteht aus einem sich an die Innenseite des aus den Scheidewänden gebildeten Kathodenraumes anlegenden, oben und unten offenen Rahmen, der in das Quecksilber so tief eintaucht, als ihn die Stellung der Schraube *E* dazu zwingt, und in dessen Innenraum *F* Wasser oder diejenige Flüssigkeit gegeben wird, welche man mit dem ausgeschiedenen Kathion zu verbinden wünscht. Das Quecksilber wird entweder mittels eines Drahtes direct oder durch den Verdrängungskörper mit dem negativen Pol *G* der Elektricitätsquelle verbunden. Die Anoden $H H^1$ können aus einem beliebigen, dem freigesetzten Anion widerstehenden Leiter hergestellt werden. Ein Rahmen $J J^1$ von glockenförmigem Querschnitt trägt die Anoden und führt das entwickelte Gas durch $K K^1$ an die Stelle seiner Verwendung. — Es werden noch weitere Vorrichtungen für den Grossbetrieb beschrieben [1]).

Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege bespricht C. Häussermann [2]), besonders die Angaben von Cross und Bevan [3]). Letztere empfehlen das Verfahren von Greenwood, welches von dem Caustic Soda and Chlorine Syndicat benutzt wird (J. 1892. 339) und Lesueur bez. Rieckmann (J. 1892. 1086). Die als Anode dienenden unregelmässigen Stücke von Retortengraphit verkittet Greenwood mit Theer und darauf folgendes Glühen bei Luftabschluss und stellt dann die Verbindung mit der Stromleitung dadurch her, dass er den so erhaltenen und entsprechend zugeschnittenen Block im Innern aushöhlt und die Oeffnung nach dem Einführen der Leitungsdrähte mit Letternmetall ausgiesst. Die Bäder bilden rechtwinklige Gefässe von Schiefer oder von Eisen, in welche je nach dem Modus der Stromvertheilung eine oder mehrere aus Greenwood'scher bez. Lesueur'scher Masse hergestellte Zellen eingesetzt sind. Die zur Abdeckung der letzteren dienenden Cementplatten sind mit Oeffnungen versehen, welche zum Nachfüllen von Salz, zur Ableitung des bei der Elektrolyse freiwerdenden Chlorgases u. dgl. bestimmt sind. — Vor Beginn der Operation wird der Kathodenraum bis nahe zum Rand mit einer gesättigten Salzlösung angefüllt, während der Flüssigkeitsspiegel im Anodenraum nach den Angaben von Croos und Bevan etwa 12 Millim. höher gehalten werden soll, um die Diffusion nach dieser Seite

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *527.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 392.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1892 S. 400.

hin thunlichst zu verringern. Ob die Flüssigkeit während der Elektrolyse in einem und demselben Bade verbleibt oder verschiedene Bäder zu durchfliessen gezwungen wird, ist für das Wesen der Sache nicht von Bedeutung; im einen wie im andern Fall wird die Salzlösung der ferneren Einwirkung des Stromes entzogen, sobald sie einen Gehalt von höchstens 10 Proc. Natronhydrat erreicht hat. Zweifellos gestaltet sich das Verfahren am einfachsten, wenn man von einem Circulirenlassen der Flüssigkeiten ganz absieht und die Bäder so aufstellt, dass sie von einander unabhängig sind. Unter diesen Umständen kann dann jedes Bad einzeln ausgeschaltet werden, worauf man entleert und wieder von neuem beschickt. — Das entstandene Natronhydrat wird entweder durch Eindampfen der Lauge unter fortwährendem Aussoggen des sich bei steigender Concentration zunächst abscheidenden Kochsalzes gewonnen [1]) oder aber durch Einleiten von Kohlensäure in Form von Bicarbonat zu Gute gemacht. Ueber die so wichtige Frage nach der Haltbarkeit der Zellwandungen geben Cross und Bevan an, dass die Porzellan-Asbest-Combination der Einwirkung des Chlors und des Natronhydrats auf die Dauer zu widerstehen scheine. Das Lesueur'sche Albuminpräparat wird dagegen sehr rasch von der Natronlauge aufgelöst, so dass es nach je 24 Stunden erneuert werden muss. Bei einem von Häussermann angestellten Versuch erwiesen sich die Albumindiaphragmen so wenig haltbar, dass die Benutzung dieses Materials in der Praxis nicht thunlich erscheint, indem die Auswechslung, abgesehen von dem directen Kostenpunkt, Betriebsstörungen im Gefolge hat, welche die Rentabilität des Verfahrens von vornherein in Frage stellen. Als ein für Diaphragmen besonders geeignetes Material dürfte sich die von Pukall beschriebene, hart gebrannte Thonmasse erweisen. Für den Fall, dass die noch vorzunehmenden Widerstandsmessungen Resultate ergeben, welche den gehegten Erwartungen entsprechen, wird die Pukall'sche Erfindung einen sehr bedeutenden Einfluss auf die allgemeinere Verbreitung der elektrolytischen Zerlegung der Chlormetalle ausüben. — Bezüglich der Dauer der Elektroden machen Cross und Bevan darauf aufmerksam, dass die Kohlen nach 6- bis 8wöchentlichem Gebrauch durch neue ersetzt werden müssen. Nach anderweitigen Erfahrungen bleiben jedoch Retortenkohlen von sehr dichter Beschaffenheit länger gebrauchsfähig, wenngleich ihre Haltbarkeit immerhin eine begrenzte ist. Die Ursache der Abnutzung ist darin zu suchen, dass der Graphit gegen das nascirende Chlor nicht ganz indifferent ist, sondern dass beide zu Chlorkohlenstoffen zusammentreten, welche sich mit dem entweichenden Chlorgas verflüchtigen. Die dadurch bedingte Verunreinigung des Chlorgases ist jedoch für die Praxis ohne Belang und hat auch der Verlust an Anodenmaterial keine ausschlaggebende Bedeutung für das elektro-

1) Die Entfernung des Kochsalzes gelingt auf diesem Weg in befriedigender Weise bis auf einen 2 bis 3 Proc. betragenden Gehalt in dem fertigen Produkte.

lytische Verfahren. — Nach Cross und Bevan lassen sich die Kosten der Einrichtung auch nicht annähernd genau angeben, da die örtlichen Verhältnisse von grösstem Einfluss sind. Es darf jedoch als feststehend angenommen werden, dass eine Anlage zur elektrolytischen Zerlegung des Chlornatrium nicht wesentlich theurer zu stehen kommt als jede andere Einrichtung, mittels deren die gleiche Menge Chlornatrium in der gleichen Zeit auf Chlor und Natronhydrat verarbeitet werden kann. Auch ist die Frage nach dem Preise der Apparatur von untergeordneter Wichtigkeit gegenüber derjenigen nach den Ausgaben, welche der laufende Betrieb verursacht. Die letzteren berechnen Cross und Bevan in folgender Weise:

Um 18 Tonnen Chlornatrium innerhalb 24 Stunden zu zerlegen, ist eine Dampfmaschine von 2400 indicirten Pferdest. vorzusehen, deren Erzeugung sich bei einem Preise von 12,50 Frcs. für 1 Tonne Steinkohlen und jährlich 10 Proc. Amortisation der Kessel- und Maschinenanlage auf 1500 Frcs. in 24 Stunden stellt. Mit der Umwandlung der Dampfmaschinenarbeit in elektrische Energie ist immer ein Verlust von 17 Proc. verknüpft, so dass die Leistung der Dynamomaschine nur 2000 elektrische Pferdest. = 2000 × 746 = 1 492 000 Volt-Ampère beträgt [1]). Zur Ueberwindung des Widerstands an den Bädern sind 4,5 Volt aufzuwenden [2]); die zur Zersetzungsarbeit disponibel bleibende Stromstärke ist somit 1 492 000 : 4,5 = 331 555 Ampère stündlich oder 7 957 320 Ampère in 24 Stunden.

1 Stunden-Ampère liefert theoretisch 1,32 Grm. Chlor und 1,49 Grm. Natronhydrat. In der Praxis ist jedoch in Folge von Stromverlusten u. dergl. nur ein Nutzeffect von 80 Proc. der Theorie erreichbar, so dass durch 1 Ampère thatsächlich nur 1,05 Grm. Cl und 1,19 Grm. NaOH abgeschieden werden. Dementsprechend produciren 7 957 320 Ampère einerseits 8355 Kilogrm. Chlor, welche unter Berücksichtigung unvermeidlicher Chlorgasverluste in den Leitungen bez. in den Kammern mindestens 20 000 Kilogrm. 35proc. Chlorkalk repräsentiren, und andererseits 9400 Kilogrm. NaOH. Die Gestehungskosten dieser Produkte ergeben sich aus folgender Aufstellung:

| | |
|---|---|
| Motorenbetrieb . . . . . . . . . . . . . | 1500 Frcs. |
| Erneuerung der Diaphragmen und Anoden . . | 750 " |
| 18 Tonnen Salz zu je 15 Frcs. . . . . . . . | 270 " |
| 12 Tonnen Kalk zu je 15 Frcs. . . . . . . . | 180 " |
| Kosten für das Verdampfen der Natronlauge . | 250 " |
| Verpackung . . . . . . . . . . . . . | 450 " |
| Direction . . . . . . . . . . . . . . | 125 " |
| Tägliche Zinsen einer Anlage von 1 250 000 Frcs. | 250 " |
| Amortisation . . . . . . . . . . . . . | 250 " |
| | 4025 Frcs. |

Zu diesen Zahlen bemerkt Häussermann, dass sie mit Ausnahme der Kosten des Motorenbetriebs durchweg sehr hoch gegriffen sind. — Allerdings haben Cross und Bevan in ihrer Berechnung einige nicht ganz untergeordnete Punkte, wie die Kosten des Lösens und

1) In England wird 1 elektrische Pferdest. = 746 V.-A., auf dem Continent = 735,5 V.-A. gerechnet.

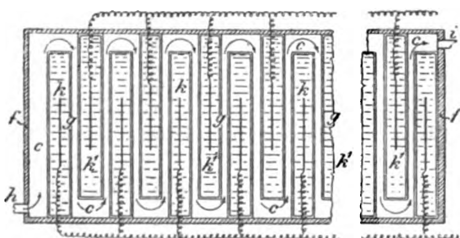
2) Die Angabe von Cross und Bevan, dass unter normalen Verhältnissen nur 3 Volt am Bad „vernichtet“ werden, trifft bei gutem Diaphragmenmaterial vollständig zu und ist in diesem Fall das Endergebniss entsprechend günstiger.

des Zurückgewinnens des Salzes, des Erwärmens der Bäder u. dgl. übersehen. Dagegen reducirt sich bei Anwendung haltbarerer Diaphragmen als derjenigen von Lesueur der Posten „Erneuerung" so erheblich, dass die Summe der täglichen Ausgaben selbst unter ungünstigen Voraussetzungen erheblich hinter der angegebenen Gesammtziffer zurückbleibt. Weiterhin ist der Thatsache, dass sich beim Arbeiten bei etwa 80° eine procentualiter freilich sehr geringe Menge von werthvollem Natriumchlorat in den Zellen bildet bez. ansammelt, keine Rechnung getragen, während jeder Verlust an Chlornatrium durch geeignete Vorrichtungen vermieden werden kann. — Zum Schluss geben Cross und Bevan der Ueberzeugung Ausdruck, dass die Elektrolyse eine sehr wichtige Rolle in der chemischen Grossindustrie zu spielen berufen ist und besonders die Sodafabrikation von Grund aus umgestalten wird. Dieser Ansicht kann man sich um so eher anschliessen, als die von einigen Seiten gegen die elektrolytische Arbeitsweise geltend gemachten Bedenken sich bei näherer Prüfung als auf irrigen Voraussetzungen beruhend erweisen und bereits von der Erfahrung widerlegt worden sind. In dieser Hinsicht darf besonders hervorgehoben werden, dass der chemischen Fabrik Griesheim die praktische Lösung der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums in fabrikatorischem Maassstab bereits im Jahre 1890 gelungen ist.

Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien. J. Stoerk (D. R. P. Nr. 68 335) empfiehlt den Zusatz von 20 bis 25 Proc. Fluoralkalien, damit die Schmelze leichtflüssig ist [1]).

Zur Erhöhung der chemischen Energie des Chlores für Bleichzwecke und zur Herstellung von Chlorpräparaten will C. Kellner (D. R. P. Nr. 69 780) Elektricität verwenden. Bei der in Fig. 89 in Oberansicht dargestellten Form sind in einem irdenen Kasten *f* eine Anzahl dünnwandiger, enger und die Kastenbreite nicht ganz ausfüllender Glaszellen *g* im Abstand zu einander so eingesetzt, dass diejenigen der geraden Reihe an die eine und diejenigen der ungeraden Reihe an die entgegengesetzte Kastenlängswand stossen. Der in dieser Weise im Kasten hergestellte, vielfach gebrochene Kanal *c* dient zum Durchleiten des trockenen Chlors, welches seinen Einlass unten in *h* an einem Kastenende und seinen Auslass oben in *i* am entgegengesetzten Kastenende findet. Nach dem Einsetzen der Zellen wird der Kasten durch einen mit Harzkitt abgedichteten Deckel geschlossen. Die

Fig. 89.




1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *357.

Zellen *g* werden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und nehmen die Elektroden *kk*[1] auf, die je mit der einen oder anderen Polklemme der Stromquelle in Verbindung sind. Leitet man nun trockenes Chlor durch *h* ein und stellt den Strom an, so geht dieser als „dunkle Entladung" von jeder betreffenden Elektrode aus nach den beiden benachbarten Elektroden durch den die Zellen umspülenden Chlorstrom hindurch; das elektrisirte Chlor verlässt den Kasten durch *i* mit gesteigerter chemischer Energie.

Zur Herstellung von Kaliumchlorat will E. B. Cutten (Amer. Pat. 491 701) ein Gemenge von Chlorkalium und Chlormagnesiumlösung elektrolysiren. — W. T. Gibbs und St. P. Franchot (Amer. Pat. 493 023) wollen Chlorkaliumlösung unter Verwendung von Kupferoxyd als Kathode zur Unschädlichmachung des Wasserstoffes elektrolysiren.

Die Darstellung von Chlor geschieht nach H. W. Wallis (D. R. P. Nr. 71 095) aus Salzsäure in wässriger Lösung mittels Salpetersäure und Schwefelsäure. In eine sog. Zersetzungszelle wird Schwefelsäure gegossen und in dieselbe Salzsäure und Salpetersäure gleichzeitig oder ein Gemisch beider als Königswasser eingelassen. Beginnt die lebhafte Reaction schwächer zu werden, so wird ein weiterer Zusatz von heisser Schwefelsäure wieder verstärkte Gasentwickelung bewirken; der Process kann dadurch begünstigt werden, dass Luft durch das Flüssigkeitsgemisch hindurchgeleitet wird, welche sowohl das Umrühren bewirkt als auch die Reaction vervollständigt. Es wird Chlor und eine Sauerstoff-Stickstoff-Chlorverbindung (Nitrosylchlorid) gebildet. Diese Gase werden durch Absorptionsapparate geleitet, welche Schwefelsäure enthalten; diese Schwefelsäure zersetzt nur die Sauerstoff-Stickstoff-Chlorverbindung in salpetrige Säure und Salzsäure. Diese Salzsäure kann zum Wiederverbrauch gewonnen werden, doch ist es sehr vortheilhaft, einen Ueberschuss an Salpetersäure zu verwenden. Es wird dann die Salzsäure ganz oder theilweise zersetzt werden. Schliesslich wird das Gas in einer wässrigen Salzsäure gewaschen, welche die sich möglicher Weise bildenden Chlorsauerstoffverbindungen zurückbehält, und ist, nachdem es noch durch eine geringe Menge Wasser geleitet ist, zum Gebrauch fertig. Oft nimmt das Chlor Spuren salpetriger Säure mit, und ist es daher empfehlenswerth, das Chlorgas, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, über oder durch ein passendes Metallchlorid, wie Chlornatrium o. dgl. zu leiten und das Chlor von den letzten Spuren salpetriger Säure zu befreien.

Darstellung von Chlor mittels Braunstein und Salpetersäure. Umfassende Versuche von G. Lunge und C. Pret[1]) ergeben, dass der Verlust an Salpetersäure ziemlich hoch ist.

Zur Darstellung eines innigen Gemenges von Chlorwasserstoff und Luft für das Deacon-Verfahren wird von

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 99.

A. R. Pechiney & Cp. (D. R. P. Nr. 69 081) ein Behälter *A* (Fig. 90 und 91) empfohlen, welcher durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleich grosse Abtheilungen getheilt ist, von denen die eine schmälere

Fig. 90.

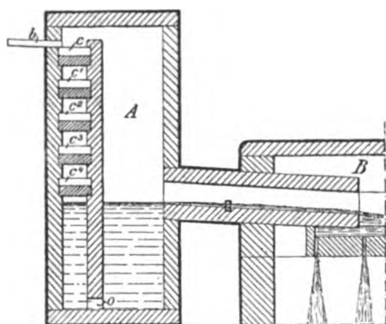
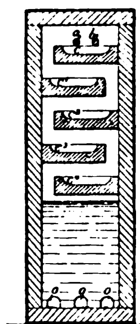


Fig. 91.



mehrere kleine Schalen $c\ c^1\ c^2$ trägt. Die grössere steht ihrerseits durch ein Rohr *C* mit dem Kopf des Thurmes *B* in Verbindung. Letzterer ist nach Art des Gloverthurmes mit Kiesel und Backsteinstücken gefüllt, über welchen sich eine mit Löchern versehene, säurebeständige Schale befindet, welche die Flüssigkeit möglichst gleichmässig auf die ganze obere Fläche der Füllung vertheilt. Die Säuren gelangen durch zwei getrennte Röhren *a* und *b* in das Gefäss *A* und fallen in die erste Schale *c*, dann in die zweite u. s. f. und es vollzieht sich auf diese Weise ihre innige Mischung; alsdann gelangen sie in die grössere Abtheilung durch die Oeffnungen *O* und fliessen durch das Rohr *C* in den Gloverthurm *B*, welchen sie dann von oben nach unten durchfliessen.

Dissociation von Chlornatrium. Nach Versuchen von de Sanderval[1]) diffundirt durch eine poröse Thonwand, wenn auf einer Seite Chlornatriumdämpfe sind, Chlor; Chlornatrium wird durch die Kieselsäure der Thonröhre zerlegt, aus der Salzsäure durch Luftsauerstoff das Chlor frei gemacht. Der Vorgang kommt durch Glasurbildung bald zum Stillstand.

Chlorindustrie. Nach R. Hasenclever[2]) bringt die Gesellschaft „Elektron“ bereits jährlich mehrere Tausend Tonnen Chlorkalk auf den Markt, welche durch elektrolytische Zersetzung von Chlorkalium gewonnen werden und plant eine Gesellschaft unter der technischen Leitung der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft in Berlin auf Grund eines längeren Versuchsbetriebes, die Anlage einer grossen Soda- und Chlorkalkfabrik durch elektrolytische Zersetzung von Kochsalz. Die Fabrikation soll zunächst in Bitterfeld bei Halle betrieben

1) Compt. rend. 116 S. 641.
2) Chem. Industrie 1893 S. 372; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *712.

werden. — Alle diese Anlagen bedrohen die bisherige Rentabilität der Chlorkalkfabriken weit mehr als die der Sodafabriken, weil aus 100 Tonnen Kochsalz mehr als doppelt so viel Chlorkalk wie Soda hergestellt wird. Die jährliche Sodaproduktion in Europa ist etwa 5 bis 6mal so gross, als die producirte Chlorkalkmenge und der Absatz an Chlorkalk also ein weit beschränkterer. In Deutschland hat sich durch die Herstellung von Chlorkalk aus Stassfurter Chlormagnesium und nach elektrolytischem Verfahren die Marktlage wesentlich verändert. Wie aus folgender Tabelle hervorgeht, wird schon jetzt mehr Chlorkalk aus- als eingeführt und dürfte durch die neu projectirten Anlagen eine solche Concurrenz entstehen, dass wohl bald billigere Bleichmittel zur Verfügung stehen werden.

Deutsche Einfuhr und Ausfuhr von Chlorkalk in Tonnen:

| Jahr | Einfuhr | Ausfuhr | Einfuhr Saldo | Ausfuhr Saldo |
|---|---|---|---|---|
| 1882 | 5817 | 377 | 5440 | — |
| 1883 | 5127 | 671 | 4456 | — |
| 1884 | 6339 | 898 | 5441 | — |
| 1885 | 6179 | 432 | 5747 | — |
| 1886 | 5630 | 300 | 5330 | — |
| 1887 | 3450 | 475 | 2975 | — |
| 1888 | 5257 | 745 | 4512 | — |
| 1889 | 4716 | 807 | 3907 | — |
| 1890 | 6647 | 552 | 6095 | — |
| 1891 | 3430 | 1356 | 2074 | — |
| 1892 | 2943 | 3569 | — | 626 |

Flüssiges Chlor stellte zuerst die chemische Fabrik Rhenania in Rheinau nach Pat. 50 329 (J. 1890. 507) her.

Specifisches Gewicht von Chlorkalklösungen nach Versuchen von G. Lunge und F. Backofen[1]):

| Spec. Gewicht bei 15° | Bleich. Chlor, Grm. im Liter (beobachtet) | Bleich. Chlor, Grm. im Liter (corrigirt) | Spec. Gewicht bei 15° | Bleich. Chlor, Grm. im Liter (beobachtet) | Bleich. Chlor, Grm. im Liter (corrigirt) |
|---|---|---|---|---|---|
| a | b | c | a | b | c |
| 1,1155 | 71,79 | 71,79 | 1,0600 | 35,81 | 35,81 |
| *1,1150 | 71,50 | 71,50 | 1,0550 | 32,68 | 32,68 |
| 1,1105 | 68,66 | 68,40 | 1,0500 | 29,41 | 29,60 |
| *1,1100 | 68,00 | 68,00 | 1,0450 | 26,62 | 26,62 |
| 1,1060 | 65,33 | 65,33 | 1,0400 | 23,75 | 23,75 |
| *1,1050 | 64,50 | 64,50 | 1,0350 | 20,44 | 20,44 |
| 1,1000 | 61,17 | 61,50 | 1,0300 | 17,36 | 17,36 |
| 1,0950 | 58,33 | 58,40 | 1,0250 | 14,47 | 14,47 |
| 1,0900 | 55,18 | 55,18 | 1,0200 | 11,41 | 11,41 |
| 1,0850 | 52,27 | 52,27 | 1,0150 | 8,48 | 8,48 |
| 1,0800 | 48,96 | 49,96 | 1,0100 | 5,58 | 5,58 |
| 1,0750 | 45,70 | 45,70 | 1,0050 | 2,71 | 2,71 |
| 1,0700 | 42,31 | 42,31 | 1,0025 | 1,40 | 1,40 |
| 1,0650 | 38,71 | 39,10 | 1,0000 | Spur | Spur |

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 326.

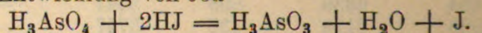
Chlorkalkformel. J. Myers[1]) will für Chlorka
$OCaCl_2$ haben. (Vgl. J. 1892. 352.)

Hydrate der Chlorwasserstoffsäure. S.
ring[2]) schliesst aus Gefrierpunktbestimmungen auf das V
eines Dihydrates: $HCl.2H_2O$ und eines Trihydrates: HCl.

Zur Herstellung von chlorsaurem Natriu
G. A. Schoen[3]) die in gewöhnlicher Weise hergestellte Ca
flüssigkeit mit Soda oder Sulfat gefällt, die Lösung abgeda
Siedepunkt auf 132⁰ steigt, das ausgeschiedene Chlornatriu
und die Lauge der Krystallisation überlassen.

Rothfärbung der Calciumchloratflüssigk
T. L. Bailey und P. H. Jones[4]) lediglich durch Bildu
mangansäure veranlasst.

Bestimmung von Chloraten von E. A. Goo
Smith[5]). Wird Arsensäure unter bestimmten Bedingu
wasserstoffsäure behandelt, so erfolgt die Reduction der Ars
gleichzeitiger Entwicklung von Jod



$$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J.$$

Ist aber gleichzeitig eine kräftiger oxydirende Subst
ein Chlorat in der Lösung vorhanden, so wird erst nach de
Reduction des letzteren die Arsensäure in Thätigkeit trete
halb das zu untersuchende Chlorat mit Arsensäure und eine
das Chlorat überschiessenden Menge Jodkalium behand
geschiedene Jod vertrieben und die gebildete Arsenigsäur
bestimmt, die hierzu nöthige Jodmenge von der in Form
zugesetzten, so gibt der Rest die Jodmenge an, welche dur
ausgeschieden worden ist.

Bestimmung von Chlorid neben Hypoc
Chlorat beschreibt M. Rosenbaum[6]).

Zur Titration chlorhaltiger alkalisch
(z. B. bei Elektrolyse von Chlornatrium) empfiehlt C. Ullm
steinsäure. Die Probe wird mit einem Ueberschuss an titri
säure versetzt, dann so lange erhitzt, bis der Geruch der
Säure verschwunden ist. Dann wird (nach Zusatz von P
mit titrirter Natronlauge zurückgemessen. Die Bernstein
flüchtig, treibt Kohlensäure und unterchlorige Säure, ni
säure aus; gegen Oxydations- und Chlorirungsmittel ist
ständig.

---

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie 1893 S. 186.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 277.
3) Bullet. de Mulhouse 1893 S. 95.
4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 232.
5) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 296; Zeitschrift f. angew
S. 120.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 80.
7) Chemztg. 1893 S. 1209.

Acidimetrie. Th. Salzer[1]) empfiehlt eine Zehntel-Normal-Boraxlösung als Grundlage der Acidimetrie mit Lackmus als Indicator.

## Jod und Brom.

Jodgewinnung aus Caliche. J. Buchanan[2]) beschreibt die Verarbeitung der Caliche (J. 1891. 392) in einer der grössten Salpeterfabriken der Wüste Atacama[3]). Die durch Steinbrecher zerkleinerte Salzmasse kommt in grosse Auslaugekästen mit Dampfheizröhren nach Shank'schem Verfahren. Die erhaltene Lösung wird, wenn sie 110° Tw. bei 120° zeigt, abgezogen und fliesst in die Krystallisirbehälter. Hat die Flüssigkeit nicht mehr die erforderliche Stärke, so wird sie in den nächsten mit frischer Caliche beschickten Behälter übergeführt, und wenn sie sehr schwach ist, lässt man sie durch den Zapfen am Boden in ein Gefäss abfliessen, aus welchem sie in das Siedehaus zurückgepumpt wird. Der Rückstand aus den Behältern wird durch die Mannlöcher entleert. Die Anlage hat 16 Behälter, von denen je 4 einen Satz bilden. Da nicht alle Mutterlauge der Krystallisirbehälter auf Jod verarbeitet werden kann, so gelangt ein Theil derselben, welche reichlich Jodat enthält, in die Kochkessel zurück, wo sie mit Flüssigkeit, welche aus dem Jodhause kommt und Jodid enthält, zusammentrifft. Es erfolgt hierbei Zersetzung unter Freiwerden von Jod, das dampfförmig entweicht und Luft und Dampf oberhalb der Kochkessel purpurn färbt. Die Krystallisirpfannen sind 3 Meter breit, 3,7 Meter lang und 0,5 bis 1 Meter tief. Nach vollendeter Krystallisation lässt man die Mutterlauge in das Jodhaus ab und wirft das Salz auf schräge Bühnen, von wo die Mutterlauge in die Pfannen zurückfliesst. Zum Auswaschen der Mutterlauge wird 1 bis 2mal mit Wasser übersprengt, an der Sonne getrocknet und zur Verschiffung an den Hafen gebracht. Die mittlere Zusammensetzung ist:

| | |
|---|---|
| Natriumnitrat . . . . | 96,75 Proc. |
| Wasser . . . . . . . | 2,1 |
| Chlornatrium . . . . | 0,75 |
| Sulfate . . . . . . . | 0,3 |
| Unlöslich . . . . . . . | 0,1 |

Das Jod wird aus den Mutterlaugen, welche im Liter etwa 3 Grm. Jod enthalten, mit Natriumbisulfit abgeschieden:



$$2NaJO_3 + 3Na_2SO_3 + 2NaHSO_3 = 5Na_2SO_4 + J_2 + H_2O.$$

Die zur Herstellung desselben erforderliche Soda wird durch Erhitzen von 6 Th. Salpeter mit 1 Th. Kohle und Auslaugen gewonnen; die Lösung wird mit, durch Verbrennen von Schwefel hergestellter Schweflig-

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 205.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 128.
3) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chem. Technologie. 14. Aufl. S. 516.

säure gesättigt. Da die Laugen neben Jodat auch Jodid enthalten, so verwendet man vortheilhaft zur Fällung eine Lösung, welche neben 2 Th. Bisulfit 1 Th. Monosulfit enthält:



$$NaJO_3 + 5NaJ + 3H_2SO_4 = 3J_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O.$$

Nach 6stündigem Stehen lässt man die klare Flüssigkeit in grosse Behälter abfliessen. Sie enthält jetzt etwa 0,3 Grm. Jod im Liter gelöst, theils frei, theils als Jodid. Da das Wasser immer wieder benutzt werden muss und mittels Metallpumpen durch Eisenröhren zu befördern ist, so muss das freie Jod entfernt werden. Man setzt daher der genau ermittelten Menge eines Gemisches gleicher Theile Natriumbisulfit- und Natriumcarbonatlösung zu:



$$2NaHSO_3 + 2J_2 + 2H_2O = 4HJ + Na_2SO_4 + H_2SO_4,$$
$$2Na_2CO_3 + 2HJ + H_2SO_4 = 2NaJ + Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O,$$

dann wird die Mutterlauge in das Kochhaus zurückgeführt. Das gefällte Jod wird inzwischen in Eimer geschöpft und in etwa 1,3 Meter hohe Fässer geworfen, welche etwa 10 Centim. vom Boden einen mit Sackleinewand überzogenen falschen Boden haben. Nach dem Abtropfen des Jods wird es in Sackleinewand eingeschlagen, in einer Schraubenpresse einem starken Druck ausgesetzt; die so erhaltenen harten Kuchen enthalten 65 bis 70 Proc. Jod neben Wasser, Kieselsäure und Gyps. Es kommt nun zur Sublimation in cylindrische Eisenretorten, welche durch ein kleines Kohlenfeuer erhitzt werden. Jede Retorte fasst etwa 500 Kilogrm. Rohjod. Die Retorte ist mit einer Reihe von 8 Steingut-Condensatoren verbunden, welche aus 8 Röhrenstücken von 1 Meter Länge und 0,5 Meter Durchmesser bestehen. Die Verbindungen sind mit Thon lutirt, die letzte Röhre ist mit einem flachen Holzstück geschlossen. Die Sublimation dauert etwa 5 Tage, worauf man die Feuer entfernt und erkalten lässt. Die Condensatoren enthalten 330 bis 350 Kilogrm. 98proc. Jod.

Zur Herstellung von Bromwasserstoff leitet E. Léger[1]) Schwefligsäure durch eine Mischung gleicher Volume Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure; der entweichende Bromwasserstoff wird durch Waschen mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure bezw. mit einer Aufschlämmung von rothem Phosphor in Bromwasserstoffsäure von Schwefligsäure bezw. Brom befreit.

## Salpeter, Salpetersäure.

Bildung des Kalisalpeters aus Mutterlaugensalzen bespricht C. Ochsenius[2]); darnach ist der ungarische natürliche Kalisalpeter ein Produkt der Einwirkung von thierischen Zersetzungsstoffen auf Soda.

Nitrate als Düngemittel. Nach Versuchen von O. Pitsch[3]) haben die Pflanzen aller angebauten Culturgewächse: Winterweizen,

1) Compt. rend. 115 S. 946.
2) Zeitschrift f. prakt. Geolog. 1893 S. 60.
3) Landw. Versuchsstat. 42 S. 1.

Wintergerste, Sommergerste, Hafer, Zuckerrüben und „Trauben"-bohnen sich normal auch dann entwickelt, wenn der Boden, worin sie wuchsen, während der ganzen Vegetationszeit vollkommen frei von Salpetersäure war. Die Grösse der Ernte war im Vergleiche zu der von Pflanzen, welche im Boden Salpetersäure fanden, sehr verschieden, in den meisten Jahren aber sehr erheblich geringer. Wahrscheinlich würde auf freiem Felde der Ertragsunterschied noch grösser gewesen sein, weil die Pflanzen in den Culturgefässen zu jeder Zeit über ausreichende Wassermengen verfügen konnten. Ob der Boden mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Ammoniak gedüngt wurde, war für die Entwicklung und die Höhe der Ernte gleichgiltig, ein Unterschied der Wirkung dieser verschiedenen Ammoniakverbindungen war im Allgemeinen nicht wahrzunehmen. Wenn die Erde eine Stickstoffdüngung überhaupt nicht erhalten hatte, übrigens aber wie die der übrigen Gefässe gedüngt und behandelt war, so gaben die darin gebauten Pflanzen in den meisten Fällen eine ebenso grosse Ernte, wie die in Ammoniak gedüngter Erde wachsenden. Aus dieser Thatsache den Schluss zu ziehen, dass die Pflanzen, denen Salpeter nicht zur Verfügung stand, Stickstoff in einer anderen Verbindung aufgenommen haben müssen, wie in derjenigen von Ammoniak, ist nicht zulässig, da auch die nicht mit Ammoniak gedüngte Erde nach dem letzten Erwärmen im Oelbade stets eine gewisse Menge Ammoniak enthielt. Ob eine Düngung von Kalk neben derjenigen von schwefelsaurem und phosphorsaurem Ammoniak auf die Ernährung der Pflanzen einen günstigen Einfluss ausgeübt hat, ist mit Bestimmtheit nicht zu sagen, da in demselben Jahre vergleichende Versuche nicht gemacht sind. Im „sterilisirten" Boden wuchsen die Pflanzen ebenso normal und kräftig, wie im gewöhnlichen, nicht auf 100° erwärmten Boden, wenn in beiden die Stickstoffnahrung dieselbe war, also in sterilisirtem Boden wenigstens zum Theil auch aus Salpeter bestand. — Stickstoff hat in der Form von Salpeter sehr viel vortheilhafter gewirkt, als in der Form von Ammoniak oder einer anderen etwa im Boden vorhandenen Verbindung. Diese vortheilhaftere Wirkung trat bei allen Pflanzen, auch bei den Bohnen ein, mit Ausnahme von Winterweizen. Die günstigere Wirkung des Salpeterstickstoffs macht sich in jedem Entwicklungsstadium und zwar unmittelbar nach der Düngung geltend. Die mit Salpeter gedüngten Pflanzen wuchsen gerade in der ersten Zeit schneller, als die mit Ammoniak gedüngten. Bei den Getreidepflanzen wurde dieser Unterschied meistens sichtbar, sobald ein paar grüne Blätter vorhanden waren. Letztere wurden breiter und länger. Bei den Zuckerrüben wurden schon die Samenlappen der mit Salpeter gedüngten Pflanzen bedeutend grösser, als die der mit Ammoniak gedüngten. Eine späte Kopfdüngung von Hafer mit wenig Salpeter wirkte sofort, und bei Wintergerste wurden bei theilweiser später Salpeterdüngung die Halme erheblich länger als bei den Pflanzen, welchen die gesammte Salpetermenge im Herbste dargeboten war. Die mit Salpeter gedüngten Getreidepflanzen waren stets früher reif, als die mit Ammoniak gedüngten. Auch in den Jahren, in welchen

nicht alle Halme und Aehren reif wurden, war bei ersteren Pflanzen eine verhältnissmässig grössere Zahl reif. Bei Zuckerrüben war der Zuckergehalt der mit Salpeter gedüngten Pflanzen stets höher, als bei den mit Ammoniak gedüngten. Die Ernährung der Pflanzen mit Salpeter in ihrer ersten Wachsthumszeit hat somit auf den Zuckergehalt der Rüben sehr günstig gewirkt.

Die Gehaltsgarantie im Chilisalpeter. C. Gilbert[1]) und R. Jones[2]) sprechen für Beibehaltung des bisherigen Handelsgebrauchs mit 5 Proc. Nichtsalpeter. — Dagegen ist nach M. Märcker[3]) der Stickstoffgehalt allein der Werthmesser für den Chilisalpeter. (Vgl. S. 449.)

Salpetersäurecondensator. Nach O. Guttmann[4]) kann bei seinem Röhrencondensator (J. 1893. 355) auch Wasserkühlung angewendet werden. Damit werden 98 Proc. des theoretischen Ergebnisses an Salpetersäure als Säure von ungefähr 96 Proc. Monohydrat gewonnen, und nur etwa 2 Proc. werden im Thurme als Säure von 40° B. aufgefangen. Es ist also eine Vermehrung der Ausbeute an starker Säure von über 3 Proc. eingetreten. Der Kohlenverbrauch konnte auf 125 Kilogrm. für 1 Charge herabgesetzt werden, was ungefähr 1 Kilogrm. Kohle für 3,5 Kilogrm. hochconcentrirter Säure entspricht. Dagegen ist der Gehalt an Untersalpetersäure etwas höher, weil nicht so viel Zeit zur Einwirkung gegeben ist, er übersteigt aber doch nicht 1 Proc.

Zur Herstellung von Salpetersäure will R. E. Chatfield (Engl. P. 1891 Nr. 16512) Natronsalpeter mit 2 Aeq. Schwefelsäure bei 100 bis 130° destilliren.

Salpetersäure und Alkalicarbonat aus Alkalinitrat. Nach A. Vogt und C. J. Wichmann (D. R. P. Nr. 69059) wird ein Gemenge von gepulvertem Natriumnitrat und gekörntem, möglichst trockenem Aetzkalk in einer Retorte, Muffel oder ähnlichem vorzugsweise gusseisernem Apparat nahezu auf diejenige Temperatur erwärmt, bei welcher die Zersetzung des Nitrats beginnt; darauf werden in den Apparat mittels eines geeigneten Gebläses Kohlensäuregas und Wasserdampf — beide auf ungefähr Dunkelrothgluttemperatur erhitzt — derart eingeführt, dass sie das Gemenge vollständig durchdringen können. Es bildet sich Natriumcarbonat, während die entweichenden nitrosen Gase, mit Ausnahme einer sehr geringen Menge niederer Stickstoffoxyde, in Verbindung mit dem Wasserdampf sich zu Salpetersäure niederschlagen lassen. Die Einführung von Kohlensäure und Wasserdampf wird fortgesetzt, bis die Umsetzung des Nitrats in Carbonat vollendet ist. Darauf wird die aus Natriumcarbonat und Calciumoxyd bestehende Masse aus dem Apparat entfernt; das Natriumcarbonat kann dann durch Auslaugen gewonnen oder unter Benutzung des beigemengten Calciumoxyds in Aetznatron um-

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 496.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 696.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 495; Zeitschrift des landw. Centralver. der Prov. Sachsen 1893 S. 43.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *37.

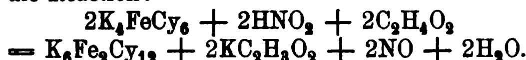
gewandelt werden[1]). Im Gegensatz zu den Verfahren von Lieber und Walz (J. 1869. 182; 1875. 381) wird die Erzeugung der Kohlensäure nicht innerhalb des Apparates bewirkt, sondern ausserhalb desselben, so dass das Gas dem Nitrat unter Einhaltung einer beliebig zu regelnden Temperatur zugeführt werden kann. (Engl. P. 1891 Nr. 22018.)

Zur Reinigung des bei Darstellung von Kalisalpeter gebildeten Chlornatriums werden nach Mercklin & Lösekann (D. R. P. Nr. 70994) Chlorkalium und Natronsalpeter der heissen Salpetermutterlauge von der vorhergehenden Krystallisation in fester Form zugesetzt, die Flüssigkeit wird bei gleichzeitiger Erwärmung mittels Dampfschlangen längere Zeit gerührt, wodurch Chlornatrium ausgeschieden und Kalisalpeter gelöst wird. Das Salz wird schliesslich mit Dampf gewaschen[2]).

Salpetrigsäure. L. Marchlewski[3]) schliesst aus elektrischen Widerstandsmessungen, dass Salpetrigsäure in wässriger Lösung vorkommen kann und somit auch wohl in verdünnter Salpetersäure.

Zur Darstellung von Stickstoffoxydul werden nach W. Smith und W. Elmore (D. R. P. Nr. 71279) 17 Th. Natronsalpeter oder etwa 20 Th. Kalisalpeter mit 13 bis 14 Th. schwefelsaurem Ammonium in trockenem Zustande gemischt, die Mischung wird in einer Retorte erhitzt, und zwar anfänglich bis zu einer Temperatur von 230 bis 240°, bei welcher die Gasentwickelung beginnt; keinesfalls sollte aber diese Temperatur in der ersten Zeit 250° überschreiten. Gegen das Ende des Erhitzungsprocesses mag dann unbeschadet eine Steigerung der Temperatur bis zu etwa 300° stattfinden. Das Gas kann gekühlt und durch einen Wascher geleitet oder auf irgend eine andere Weise gereinigt werden. Auch empfiehlt es sich, das abgekühlte Gas durch schwache Säuren und alkalische Lösungen streichen zu lassen, um etwa mit übergegangene alkalische oder saure Bestandtheile aus demselben auszuscheiden.

Zur Herstellung von Stickoxyd empfiehlt Ch. M. v. Deventer[4]), die Reaction:



$$2K_4FeCy_6 + 2HNO_2 + 2C_2H_4O_2$$
$$= K_6Fe_2Cy_{12} + 2KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Zur Untersuchung von Salpeter empfiehlt J. Stoklasa[5]) das Lunge'sche Nitrometer oder das Verfahren von Devarda (J. 1892. 360).

Stickstoffbestimmung in Düngmitteln. Nach Müller[6]) werden 20 Grm., bei Chilisalpeter 10 Grm., des Düngemittels in eine Literflasche abgewogen, mit kaltem Wasser tüchtig geschüttelt und zu

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 359.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 610.
3) Zeitschrift f. anorg. Chemie 5 S. 88.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 589 u. 958.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *161.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 743.

einem Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 Kubikcentim. in einen Erlenmeyer'schen Destillationskolben abpipettirt, mit 200 Kubikcentim. Wasser verdünnt, ein Gemenge von 5 Grm. Zink- und 5 Grm. Eisenstaub hinzugefügt, 80 Kubikcentim. Natronlauge von 32° B. zugesetzt und der Kolben in der oben angegebenen Weise zur Destillation fertig aufgestellt; es findet eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt, welche wir mindestens eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur ungestört vor sich gehen lassen. Nach Ablauf dieser Frist destilliren wir das gebildete Ammoniak über. — Gemischte Düngmittel werden nach Kjeldahl untersucht.

Bestimmung des Salpeterstickstoffes. Nach O. Böttcher und E. Raab[1]) werden 10 Grm. Salpeter in 500 Kubikcentim. Wasser gelöst, von dieser Lösung werden 25 Kubikcentim. (entsprechend 0,5 Grm.) in dem etwa 400 Kubikcentim. fassenden Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates mit etwa 120 Kubikcentim. Wasser, etwa 5 Grm. ausgewaschenem und wieder getrocknetem Zinkstaub, etwa 5 Grm. Eisenpulver und 80 Kubikcentim. Natronlauge von 32° B. versetzt und hierauf die Verbindung am Destillationsapparat, nachdem vorher 20 Kubikcentim. titrirte Schwefelsäure vorgelegt, hergestellt. Nach 1- bis 2stündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destillirt man etwa 100 Kubikcentim. ab und titrirt in bekannter Weise zurück.

Zur Stickstoffbestimmung empfiehlt A. L. Wilton[2]) die Gunning'sche Abänderung des Kjeldahl'schen Verfahrens unter Zusatz von Salicylsäure. — V. Schenke[3]) empfiehlt das Verfahren von Ulsch-Kjeldahl.

Jodometrische Bestimmung von Nitraten von F. A. Gooch und H. W. Grüner[4]). Die Probe wird mit Manganchlorürlösung destillirt unter Vorlage von Jodkaliumlösung:

$$2KN_3 + 6MnCl_2 + 8HCl = 2KCl + 2NO + 4H_2O + 6MnCl_2 + 3Cl_2.$$

H. Gruener[5]) will dagegen mit Phosphorsäure und Jodkalium destilliren.

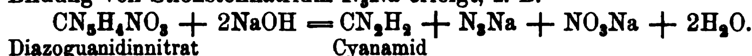
Zur Untersuchung von Salpeter reducirt Th. F. Schmitt[6]) die Probe mit Zink- und Eisenpulver und Eisessig; das gebildete Ammoniak wird abdestillirt.

## Sprengstoffe.

Structurformel der Fulminate bespricht A. F. Holleman[7]).

1) Landw. Versuchsstat. 41 S. 165.
2) Chemic. News 1892 S. 227; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 200.
3) Chemztg. 1893 S. 977.
4) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 401; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 199.
5) Amer. Journ. Science 46 S. 42.
6) Chemztg. 1893 S. 173.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1403.

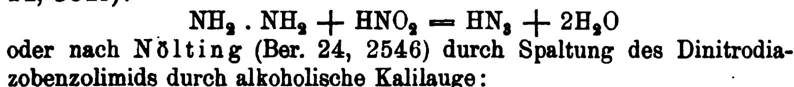
Stickstoffwasserstoffsäure als Sprengstoff. Nach J. Thiele (D. R. P. Nr. 66 806) gehen Diazoguanidinsalze (Pat. 65 584) unter der Einwirkung starker Alkalien oder beim Kochen mit Mineralsäuren in Stickstoffwasserstoffsäure über, unter gleichzeitiger Bildung von Cyanamid. Eine Lösung von 1 Mol. eines Diazoguanidinsalzes wird mit etwas mehr als 2 Mol. Natronhydrat versetzt, wobei sehr rasch die Bildung von Stickstoffnatrium $N_3Na$ erfolgt, z. B.



$$\underset{\text{Diazoguanidinnitrat}}{CN_5H_4NO_3} + 2NaOH = \underset{\text{Cyanamid}}{CN_2H_2} + N_3Na + NO_3Na + 2H_2O.$$

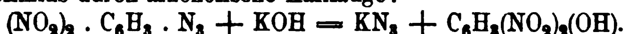
Die Lösung wird darauf mit einer Mineralsäure angesäuert und die Stickstoffwasserstoffsäure abdestillirt, die dann nach bekannten Methoden weiter in Salze übergeführt werden kann [1]).

Stickstoffwasserstoffsäure als Sprengstoff nach W. Wislicenus (D. R. P. Nr. 66 813). Die von Curtius entdeckte Stickstoffwasserstoffsäure wird erhalten entweder durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf organische Derivate des Hydrazins (Ber. 23, 3023; 24, 3345):



$$NH_2 . NH_2 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$$

oder nach Nölting (Ber. 24, 2546) durch Spaltung des Dinitrodiazobenzolimids durch alkoholische Kalilauge:



$$(NO_2)_2 . C_6H_3 . N_3 + KOH = KN_3 + C_6H_3(NO_2)_2(OH).$$

Man erhält jedoch die Stickstoffwasserstoffsäure auch auf einem anderen Wege, der theoretisch in der Condensation von Stickoxydul (Lachgas) mit Ammoniak beruht:



$$NH_3 + N_2O = HN_3 + H_2O.$$

Die beiden Gase wirken allerdings nicht direct auf einander ein, selbst nicht, wenn man ihr Gemenge in der Wärme über eine starke Base mit wasserentziehenden Eigenschaften, z. B. Natronkalk oder Aetzkali leitet. Wohl aber entstehen die betreffenden Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, wenn man Stickoxydul über mehr oder weniger erwärmte Metallamide leitet. Das Natriumamid z. B. reagirt nach folgender Gleichung:



$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O.$$

Da nach dieser Gleichung Wasser entsteht, das auf Natriumamid selbst wieder einwirkt, so ist die folgende Gleichung der zutreffendste Ausdruck für die Reaction:



$$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

In derselben Weise reagiren die anderen Metallamide, wie Kaliumamid und Zinkamid. — Auf derselben Reaction beruht auch die Bildung von stickstoffwasserstoffsauren Salzen, wenn man ein Gemenge von Ammoniak und Stickoxydul über geschmolzenes Natrium oder Kalium leitet. Die Ausbeute bei dieser Form der Operation ist sogar nahezu ebenso gross wie in der ersten Form. Es wird zunächst z. B. Natriumamid und dann sofort Stickstoffnatrium gebildet. — 1. Man vertheilt metallisches

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 151.

Natrium in mehrere Porzellanschiffchen, die sich in einer Verbrennungsröhre befinden, oder man gibt die ganze zu verarbeitende Portion Natriummetall in ein verschliessbares eisernes Gefäss und leitet unter Erhitzen einen trocknen Strom von Ammoniakgas über das Natrium. Sowie das Metall schmilzt, verwandelt es sich unter den Erscheinungen, die von Beilstein und Geuther (Ann. 108, 88) angegeben werden, in Natriumamid. Ist die Umwandlung vollständig, so wird der Ammoniakstrom durch einen trockenen Stickoxydulstrom ersetzt. Die Temperatur ist dabei am besten bei der Schmelztemperatur des Natriumamids zu halten, kann jedoch innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Unter schwachem Blasenwerfen und unter Ammoniakentwicklung wird die Masse allmählich zu einer weissen, etwas aufgeblähten Krystallmasse und die Reaction ist mit dem Aufhören der Ammoniakentwicklung als beendet anzusehen. Die Reactionsprodukte können dann in Wasser gelöst und unter Zufliessenlassen verdünnter Schwefelsäure destillirt werden, wie es Curtius angibt. Das Destillat besteht aus einer reinen wässerigen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure, aus der alle Salze mit Leichtigkeit dargestellt werden können. An Stelle von Natrium kann auch Kalium genommen werden. — 2. Zinkamid wird in Glas- oder anderen Gefässen in einem Strom von trockenem Stickoxydul erwärmt, am besten auf etwa 150 bis 200°, und das Reactionsprodukt ebenso wie bei Beispiel 1. behandelt. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure ist etwas geringer. — 3. Wenn man Stickoxydul und Ammoniak gleichzeitig über geschmolzenes Natrium oder Kalium leitet, so erhält man unter den gleichen Erscheinungen wie bei 1. stickstoffwasserstoffsaures Natrium oder Kalium. Die Ausbeute ist nur wenig geringer als bei der ersten Versuchsanordnung.

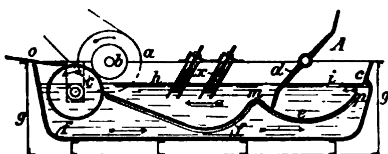
Amorphe Cellulose zur Herstellung von Sprengstoffen erhält man nach J. Kallivoda und A. M. Böhm (D. R. P. Nr. 70067), indem man 1 Th. Kaliumpermanganat in 10 Th. Wasser löst und in die auf 12 bis 14° abgekühlte Lösung 2 bis 4 Th. der zerkleinerten faserigen Cellulose, wie Baumwolle, Sulfitcellulose, Natroncellulose, Hanf- und Flachsfaser, nach und nach einträgt, wobei die entstehende breiartige Masse beständig umgerührt wird. Die bei gleichzeitiger Erhitzung eintretende Reaction ist beendet, sobald die Gasentwicklung aufhört, worauf sich die amorphe Cellulose gemischt mit Manganoxydhydrat als braune Masse abscheidet. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird bis zur neutralen Reaction weggewaschen und der Rückstand mit 1 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. gut gemischt und durch 12 Stunden ruhig stehen gelassen. Das Gemisch wird hierauf im Wasserbad bei 40 bis 70° so lange erwärmt, bis das abgeschiedene Mangan als Nitrat in Lösung geht und die amorphe Cellulose sich als weisser Bodensatz abscheidet. Die Mangannitratlösung wird durch Abpressen von der Cellulose getrennt und zur Wiedergewinnung des Mangans als Permanganat verwendet. Der zurückbleibende Cellulosekuchen wird unter Wasser zerdrückt, bis zur vollständigen Entsäuerung ge-

waschen und abtropfen gelassen; der erhaltene dicke Brei wird auf einer Mühle möglichst fein vermahlen und bis auf 30 bis 40 Proc. Wassergehalt gepresst, hierauf durch Siebe gesiebt bez. gedrückt und getrocknet. Das Trocknen beginnt bei gewöhnlicher Lufttemperatur und wird bis höchstens 70° langsam gesteigert, wonach die hornartige amorphe Cellulose nochmals möglichst fein gemahlen wird. — Die so erhaltene pulverförmige amorphe Cellulose kann durch neuerliches Nitriren und Behandeln mit Kaliumpermanganat zu einem auch als rauchfreies Schiesspulver verwendbaren, sehr wirksamen Sprengstoff verarbeitet werden.

Zur Herstellung von Cellulose für Nitrocellulose wird nach J. Lifschütz und Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer (D. R. P. Nr. 69807) das nach Pat. 60233 (J. 1892. 1020) dargestellte sog. Zwischenprodukt mit kaltem Wasser nur so lange ausgelaugt, bis die Mineralsäuren entfernt sind und das Waschwasser auf Zusatz von Säuren einen starken gelben, flockigen Niederschlag gibt. Während man es zur Cellulosegewinnung zuerst noch mit heissem Wasser, dann mit einer alkalischen oder Sodalösung ausgekocht hatte (aus praktischen Gründen hat sich ein Kochen unter Druck als vortheilhafter erwiesen), wird es für den vorliegenden Zweck gut getrocknet, wobei es spröde und leicht pulverisirbar wird. Es wird dann gemahlen und mit Soda oder besser mit Natronlauge kurze Zeit, eventuell unter Druck, gekocht. Der Brei wird von der braunen Lauge befreit und die gut zerkleinerte Cellulose gut ausgewaschen.

Nitrirvorrichtung von W. Wunderlich (D. R. P. Nr. 65399). In dem Nitrirgefäss *f* (Fig. 92) ist ein wellenförmiger Boden *e* angebracht, so dass die beim Nitriren verwendete Säure gezwungen werden kann, einen vollen Umlauf zu machen. In der ersten wellen- oder muldenförmigen Vertiefung des Bodens arbeitet ein Flügelwerk, welches die von *A* aus zugeführten zu nitrirenden Stoffe über die Erhöhung *m* des oberen Bodens befördert und durch die Gestalt der Flügel *d* eine kräftige Durchtränkung derselben mit der Säure bewirkt. Die Zuführung der Stoffe findet in dem Augenblick statt, wo das Flügelwerk die in Fig. 92 angegebene Stellung hat. Aus der zweiten Mulde wird die genügend durchtränkte Masse mittels Walzen aus dem Gefäss geführt. Die untere Walze *c* ist hohl und durchlöchert, die obere Walze *b* wird mittels Riemscheibe *a* in Betrieb gesetzt und nimmt die untere durch Reibung mit, wobei sich die Anpressung durch eine Stellvorrichtung regeln lässt. Indem die Tauchflügel die zugeführten Stoffe in die Säuremischung hineindrücken und durch die erste Mulde führen, wird auch die Säure in der Pfeilrichtung nach den Walzen hin bewegt;

Fig. 92.



es wird die Mulde durch die Flügel beständig ausgeschöpft, während bei *p* die Säure von neuem aus dem unteren Theil des Behälters *f* zuströmt. Bei der fortgesetzten Bewegung der Tauchflügel und dem dadurch hervorgerufenen Weiterschieben der zu nitrirenden Masse gelangt diese durch die zweite Mulde nach den Walzen *b c*, wird von letzteren erfasst und aus der Säuremischung herausgeführt. Die Walzen pressen dabei die Masse gehörig aus und der Schaber *o* fängt dieselbe auf. Die ausgepresste Säure gelangt durch die Oeffnungen der Walze *c* nach der unteren Abtheilung des Behälters *f* zurück, um dadurch den Kreislauf fortzusetzen. Die Standhöhe *h i* der Säure muss so gewählt werden, dass der Querboden *e* vollständig unter dem Spiegel liegt. Der Behälter *f* wird zweckmässig in einen zweiten Behälter *g* eingesetzt, um in den Zwischenraum beider warme oder kalte Flüssigkeit einbringen und dadurch die Wärme des Bades regeln zu können. Um die Fortbewegung der Massen beliebig verlangsamen zu können und die Einwirkungsdauer der Säure zu regeln, kann man Widerstände *x* anordnen, welche in ihrer Höhenlage beliebig einstellbar sind.

Waschapparat für Nitrocellulose u. dgl. Nach R. Kron (D. R. P. Nr. 67 142) ist der Boden des Waschkastens kegelförmig abgeflacht [1]).

Nitrirschleuder von R. Kron (D. R. P. Nr. 65 540) besteht aus einem festen, mantelförmigen Gestell, welcher oben den Abflussteller für die Säure, unten das Spurlager für die Antriebswelle enthält, einem Mantel, welcher frei auf den Abflussteller des Untergestelles aufgesetzt ist, und dem kippbaren Korbe von solcher Anordnung, dass die Antriebswelle mit ihrer Lagerung ihre senkrechte Lage behält, während der Korb behufs Ausleerens um eine Vierteldrehung gekippt werden kann [2]).

Bei Herstellung von Schiessbaumwolle ist nach C. O. Weber [3]) beim Auswaschen der Säure Ammoniak fern zu halten, da selbst Spuren von gebildetem Ammonnitrat sehr heftige Explosionen veranlassen könne.

Zur Bestimmung des Stickstoffes in der Nitrocellulose empfiehlt E. Keussler das bekannte Hofmann'sche Eudiometer.

Sprengstoffe von C. O. Lundholm und J. Sayers [4]) (Engl. Pat. 1892 Nr. 6448) bestehen aus Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitronaphthalin, Nitrophenol u. dgl., ferner Nitrocellulose, Nitrostärke oder Nitrodextrin und als Lösungsmittel Campher, Acetine u. dgl.

Sprengstoff von A. C. Rand (Engl. Pat. 1892 Nr. 12 744) besteht aus Kaliumchlorat, Nitrobenzol, Theeröle u. dgl.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *232.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *22.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 117.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 51.

Das rauchschwache Schiesspulver von E. v. Brauk (D. R. P. Nr. 70 503) besteht aus chlorsaurem Kali, Dammarharz, Carragheenmoos- oder Altheewurzelextract. Die ersten beiden Theile werden im mehligen Zustande innig gemischt und alsdann mit dem schleimigen Extract des Carragheenmooses oder der Altheewurzel zu einem Kuchen verrührt, gewalzt, getrocknet und gekörnt. Auf 100 Th. chlorsauren Kalis kommen 12 Th. Dammar oder Weihrauch oder ein anderes Harz und 25 Th. Extract von einer etwa 15 Minuten langen Abkochung von 1 Th. dieses Mooses oder dieser Wurzel in etwa 7 Th. Wasser.

Dynamoït, der rauchschwache Sprengstoff von A. Moschek und A. Brunner (D. R. P. Nr. 65 397) besteht aus etwa

| | |
|---|---|
| Malzkeime . . . . | 60 Th. |
| Ammonnitrat . . . | 15 „ |
| Kaliumchlorat . . . | 25 „ |

Die angefeuchtete Masse soll bei der Verarbeitung völlig gefahrlos sein. Unter Umständen soll das Ammonnitrat durch die entsprechende Menge Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit ersetzt werden [1]). Zur Verwendung in Bergwerken werden folgende Mischungen empfohlen:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Malzkeime . . . . | 40 bis 70 | 40 bis 70 | 40 bis 70 |
| Ammonnitrat . . . | 40 „ 10 | 60 „ 30 | — |
| Kaliumnitrat . . . | 20 „ 40 | — | 60 bis 30 |

Sprengstoffe. Nach H. Biltz [2]) sind Nitroglycerin, Dynamit, Schiessbaumwolle und Pikrinsäure schlechte Leiter ihrer eigenen Explosion.

Vorrichtung zum Füllen von Sprengstoffpatronen von L. König (D. R. P. Nr. 71 415). In den Auslauf des Aufgabetrichters ist eine Messtrommel eingeschaltet, die bei jeder Umdrehung der Handkurbel $^1/_6$ Umlauf vollendet, so dass ein dem Rauminhalt der Messkammern entsprechendes Volumen des Sprengmittels in die unter der Auslauföffnung auf einem lothrecht beweglichen Rahmen ruhenden Patronenhülsen fällt [3]).

Rauchentwickler für Hohlgeschosse. Nach A. O. Brückner (D. R. P. Nr. 71 585) hat sich als besonders für Beobachtungszwecke geeignet bei zahlreichen Schiessversuchen die folgende Zusammensetzung des Rauchentwicklers gezeigt: 20 Th. Kalisalpeter, 50 Th. amorpher Phosphor, 30 Th. Schwefelantimon, 1 Th. Stearinsäure, 1 Th. Kohle. Die Stoffe werden nach dem Zerkleinern und Mischen mit Wasserglas zusammengerieben, bis sich die Masse zu Klümpchen von der Grösse des grobkörnigen Geschützpulvers zusammenballt.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *22.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1378.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *713.

Die Sprengstoffe von A. Berg und L. Cari-Mautrand[1]) bestehen aus Baryumhypophosphit oder Natriumhypophosphit und Kaliumchlorat.

Patrone zum Sprengen mittels comprimirten Knallgases von W. Ochsé (D. R. P. Nr. 67153) besteht aus einem geschlossenen Gefäss, in welches mit Spitzen versehene Elektroden gasdicht eingesetzt sind, zu dem Zweck, in dem Gefäss befindliches Wasser zunächst zu elektrolysiren und sodann das unter eigenem Druck comprimirte Knallgas durch einen von den Spitzen überspringenden elektrischen Funken zur Explosion zu bringen.

Hülsen für Sprengsätze stellt J. Paulus (D. R. P. Nr. 67076) durch Giessen aus leichtflüchtigen Metalllegirungen her.

Schutznadel für Sprengkapsel-Zündschnüre von O. Wolf (D. R. P. Nr. 66156) besteht aus einer unten stumpfen, einer in der Längsrichtung durchschnittenen Röhre gleichgestalteten und mit einem Handgriff versehenen Nadel, in welche die Zündschnur hineingelegt und dadurch geschützt wird.

Schiessscheibe zur Entzündung von Minen. H. Hohl (D. R. P. Nr. 67468) empfiehlt eine Zündscheibe, welche dadurch in Brand geräth, dass ein auf behaarten Stoff aufgestreuter Zündsatz aus chlorsaurem Kali und Schwefel durch das Aufschlagen einer die Vorderwand der Scheibe durchschlagenden Gewehrkugel auf den Zündsatz und die starke Rückwand der Scheibe zur Entzündung gebracht wird, während eine Entzündung durch eine die Scheibe von der Rückseite treffende Gewehrkugel dadurch vermieden wird, dass letztere beim Durchschlagen einer auf die Zündschicht aufgelegten Wergfüllung vor dem Aufschlagen auf die Vorderwand vom Zündsatz befreit wird.

Für Sternfeuerwerk geeignete Tunkmasse erhält man nach G. Gillischewski (D. R. P. Nr. 68794) durch Eintragen eines Gemisches von 8 Th. Bleinitrat, 1 Th. Holzkohle und 1 Th. zuvor mit einer dünnen Stearinschicht überzogener Stahlspäne in eine Lösung von Schellack in Spiritus.

Sprengung des Wasserthurms Germania in Westend. Dieser Kolossalbau aus der Quistorp'schen Zeit, der mit einem Aufwand von 6000000 Mark für einen Zweck gebaut wurde, dem er nie gedient hat, ist von Gerding[2]) gesprengt worden. Hierbei haben 200 Kilogrm. Dynamit mit einem geringen Zusatz von Roburit genügt, um eine Mauermasse von 40000000 Kilogrm. zu Fall zu bringen; es hat also 1 Kilogrm. Dynamit genügt, um 200000 Kilogrm. Mauerwerk zu zerstören. Die Sprengung ist aufs glänzendste gelungen. Das Gebäude ist in sich zusammengestürzt, nicht eine Fensterscheibe ist in der Nachbarschaft gesprungen, selbst das unmittelbar neben dem Thurm befindliche Kesselhaus mit seinem 20 Meter hohen Thurm ist unversehrt geblieben.

---

1) Bullet. soc. chim. 9 S. 94.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 169.

Die Entwicklung der modernen Sprengtechnik in den Bergwerken Oesterreichs bespricht E. Makuc[1]). Zum Ausschlagen eines Streckenmeters waren bei Sprengpulver i. J. 1873 noch 21,3, bei Neudynamit aber jetzt nur 8,84 Schichten erforderlich.

Wetterdynamite sind nach E. Homann[2]) wenn auch genügend sicher und in Gasgruben gut anwendbar, doch nur wie die Sicherheitspatronen als ein Nothbehelf zu betrachten, da die mit denselben beabsichtigte Abkühlung der Explosionsgase ökonomisch nicht richtig ist, weil ein Theil Sprengöl für Nebenzwecke verwendet wird. Carbonit entwickelt leider Kohlenoxyd, das nicht allein giftig, sondern auch brennbar ist. An der Saar wird Securit ungemein gepriesen und soll vollkommen sicher sein, ebenso Roburit. Favier's Explosiv und Antigrisou sollen in Gasen und Staub sich vollständig bewährt haben. Nach französischen Versuchen bewirkte das Antigrisou, leicht besetzt, selbst bei 50° Wärme keine Explosion, während bei Grisoutit eine solche unter vier Fällen zwei Mal eintrat; bei jenem sollen nur 5 Centim. Besatz in jeder Beziehung gegen Gas- und Staubgefahr sichern. Das Antigrisou braucht Kapselzündung und ist gegen Stoss und Feuer unempfindlich, auch stärker wie Grisoutit, das dasselbe in der Sicherheit vielleicht noch übertrifft. Hierbei sei noch erwähnt, dass Kapseln mit nur $^3/_4$ Grm. Satz Leuchtgas und Luftgemenge nicht entzünden, während das mit $1^1/_4$ Grm. Satz stets erfolgte, so dass auch die richtige Kapselwahl ihre Bedeutung besitzt. — Nach der französischen Commission entzünden Sprengstoffe mit über 2200° Explosionstemperatur Schlagwetter; deren Temperatur muss also eine kleinere sein, und die Sicherheit wird mit dieser Abnahme zunehmen; leider explodiren solche Stoffe nur unvollständig. Die Commission hat nun folgende Mischungen des salpetersauren Ammoniaks empfohlen:

1) mit Binitrobenzin;
2) mit octonitrirter Baumwolle;
3) mit Nitroglycerin und Dynamit; letztere Mischungen heissen industriell Grisoutines.

Mit sechs solchen Sprengstoffen wurden in den Gruben von Liévin Versuche ausgeführt, nämlich mit:

1) Grisoutine B (11,76 Sprengöl, 0,24 Schiessbaumwolle, 88,0 salpetersaurer Ammoniak; Explosionstemperatur 1500°);
2) Grisoutine M (19,65 Dynamit, 0,35 Baumwolle, 80,0 salpetersaurer Ammoniak; Explosionstemperatur 1500°);
3) Gemenge von 9,5 octonitrirter Baumwolle und 90,5 salpetersaurem Ammoniak; Explosionstemperatur 1500°);
4) Grisoutine F (19,6 Sprengöl, 0,4 Baumwolle und 80,0 salpetersaurer Ammoniak; Explosionstemperatur 1638°);
5) Gemenge von 10 Proc. Binitrobenzin und 90 Proc. Ammoniak (Explosionstemperatur 1820°);
6) Grisoutine G oder Gummigrisoutine (29,1 Sprengöl, 0,9 Schiessbaumwolle, 70,0 salpetersaurer Ammoniak; Explosionstemperatur 1870°).

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 212.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 97.

Schiessversuche mit Favier'schen Sprengstoffen in Kohlengruben fielen nach H. Ritter[1]) sehr günstig aus. Unangenehm ist nur die Begierde derselben, Feuchtigkeit aufzunehmen und dass stärkere Kapseln erforderlich sind. Dem Sicherheitssprengstoffe Grisoutite ist aber das Antigrisou entschieden überlegen, während Forcite gar keine Berechtigung hat, in die Reihe dieser Sprengstoffe aufgenommen zu werden.

Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen vom 19. October 1893.

§ 1. Die nachstehenden Bestimmungen begreifen:

1. die Versendung von Sprengstoffen auf Land- und Wasserwegen — mit Ausnahme des Eisenbahn- und Postverkehrs, und des Verkehrs mit Sprengstoffen und Munitionsgegenständen der Militär- und Marineverwaltung sowie der Versendung von Sprengstoffen in Kauffahrteischiffen —,

2. den Handel mit Sprengstoffen,

3. die Aufbewahrung und Verausgabung von Sprengstoffen innerhalb des Betriebes von Bergwerken, Steinbrüchen, Bauten und gewerblichen Anlagen,

4. die Lagerung von Sprengstoffen — mit Ausnahme der Lagerung in Niederlagen oder Magazinen der Militär- und Marineverwaltung.

Zu den Sprengstoffen im Sinne dieser Bestimmungen gehören nicht:

a) die in dem Heer und in der Marine vorgeschriebenen, nicht sprengkräftigen Zündungen,

b) die für Feuerwaffen benutzten Zündhütchen, Zündspiegel und Patronen für Feuerwaffen,

c) Zündschnüre.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 2. Zum Verkehr im Sinne des § 1 Ziffer 1 bis 3 sind zugelassen:

1. Pulver, Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter (ein sehr inniges Gemisch aus neutral reagirenden Salpeterarten und Kohle oder Stoffen, deren wesentliche Bestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind, mit oder ohne Schwefel);

2. folgende Nitroglycerin enthaltende Präparate:

a) Dynamit I (ein bei mittlerer Temperatur plastisches, nicht abtropfbares Gemisch von Nitroglycerin mit pulverförmigen, an sich nicht sprengkräftigen und nicht selbstentzündlichen Stoffen),

b) Dynamit II und III (Kohlendynamit, ein Gemisch von Nitroglycerin mit schiesspulverähnlichen Gemengen),

c) Sprenggelatine [ein bei mittlerer Temperatur zähelastisches Gemisch, bestehend aus Nitroglycerin, welches durch Nitrocellulose gelatinirt ist, mit oder ohne kohlensaure Alkalien (beziehungsweise alkalische Erden) oder neutral reagirende Salpeterarten],

d) Gelatinedynamit [ein bei mittlerer Temperatur plastisches Gemisch, bestehend aus Nitroglycerin, welches durch Nitrocellulose gelatinirt ist, und Holzmehl, Salpeter und kohlensauren Alkalien (beziehungsweise alkalischen Erden)],

e) Carbonit (Gemisch von Nitroglycerin mit schiesspulverähnlichen Gemengen und mit flüssigen, an sich nicht sprengkräftigen oder nicht selbstentzündlichen Stoffen);

3. Nitrocellulose (lockere mit mindestens 20 Proc. Wassergehalt und gepresste, nicht gelatinirte), insbesondere Schiessbaumwolle und Collodiumwolle, sowie Gemische von Nitrocellulose mit neutral reagirenden Salpeterarten;

4. folgende Gemische, welche Nitroverbindungen von Stoffen der aromatischen Reihe enthalten:

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1893 S. 105.

a) Sekurit (ein Gemenge von Ammoniaksalpeter, Kalisalpeter und Dinitrobenzol oder ähnlichen Stoffen),

b) Roburit (ein Gemisch von Chlordinitrobenzol, Chlornitronaphthalin oder Nitrochlorbenzol und Ammoniaksalpeter);

5. Kartuschen, Petarden, feuerwerkskörpersprengkräftige Zündungen, welche zum Entzünden von Ladungen dienen (z. B. Sprengkapseln), Zündplättchen (amorces);

6. alle jeweilig zur Versendung auf den Eisenbahnen zugelassenen Sprengstoffe. Zu Versuchszwecken kann die Versendung neuer, hier nicht aufgeführter Sprengstoffe auf bestimmten Wegen, sowie die Aufbewahrung und Verausgabung derselben von der Landes-Polizeibehörde gestattet werden.

§ 3. Vom Verkehr im Sinne des § 1 Ziffer 1 bis 3 sind ausgeschlossen die nicht nach § 2 zugelassenen Sprengstoffe, insbesondere:

1. Nitroglycerin als solches und in Lösungen;

2. Knallgold, trocken, in fester oder Pulverform, Knallquecksilber, Knallsilber und die damit dargestellten Präparate;

3. Nitrozuckerarten, Nitrostärkearten und die damit hergestellten Gemische;

4. Gemische, welche Nitroglycerin abtropfen lassen;

5. Sprengstoffe, welche entweder:

a) sauer reagiren [mit Ausnahme des Pulvers, Sprengsalpeters und brennbaren Salpeters (§ 2 Nr. 1), des Sekurits (§ 2 Nr. 4a) und des Roburits (§ 2 Nr. 4b)], oder

b) bei einer Temperatur bis zu + 40° C. zur Selbstzersetzung neigen, oder

c) welche enthalten:

aa) chlorsaure Salze [mit Ausnahme der Sprengkapseln und Zündplättchen (§ 2 Nr. 5)], oder

bb) picrinsaure Salze, oder

cc) Phosphor [mit Ausnahme der Zündplättchen (§ 2 Nr. 5)], oder

dd) Schwefelkupfer;

6. Sprengstoffe in Patronenhüllen, sofern diese äusserlich mit Nitroglycerin (Ziffer 1) oder mit anderer Sprengflüssigkeit benetzt, oder äusserlich mit festen Sprengstoffen behaftet sind;

7. Sprengpräparate, bei welchen die einzelnen an und für sich nicht sprengkräftigen Bestandtheile in einem geschlossenen Behälter durch leicht brechbare Scheidewände oder Hahnvorrichtungen so lange getrennt gehalten werden, bis die Explosion, durch Zertrümmerung, Verschiebung der Scheidewände oder Oeffnen der Hahnvorrichtungen veranlasst, stattfinden soll.

§ 4. Wer Sprengstoffe in Mengen von mehr als 35 Kilogrm. Bruttogewicht versendet, muss unter Angabe der Bestimmungsorte der Orts-Polizeibehörde des Versendungsortes den Frachtschein zur Visirung vorlegen. Der Empfang der Sendung ist vom Empfänger auf dem dem Frachtschein beigefügten Lieferschein zu bescheinigen. Die bescheinigten Lieferscheine sind der Orts-Polizeibehörde des Versendungsortes jederzeit auf Verlangen vorzulegen.

§ 5. Wer an der Versendung von solchen Sprengstoffen, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 gegen den verbrecherischen und gemeingefährlichen Gebrauch von Sprengstoffen (Reichs-Gesetzbl. S. 61) unterliegen, in der Weise theilnimmt, dass er dabei in den Besitz von Sprengstoffen gelangt (Spediteur, Transportführer, Transportbegleiter), muss den vorgeschriebenen Erlaubnissschein zum Besitz von Sprengstoffen oder beglaubigte Abschrift desselben während der Dauer seines Besitzes stets bei sich führen und auf Verlangen vorzeigen.

§ 6. Für die Versendung auf Land- und Wasserwegen sind Sprengstoffe in hölzerne, haltbare und dem Gewicht des Inhalts entsprechend starke Kisten oder Tonnen, deren Fugen so gedichtet sind, dass ein Ausstreuen nicht stattfinden kann, und welche nicht mit eisernen Reifen oder Bändern versehen sind, fest zu verpacken. Statt der hölzernen Kisten oder Tonnen können auch aus mehrfachen Lagen sehr starken und steifen, gefirnissten Pappdeckels gefertigte Fässer (so-

genannte amerikanische Fässer) verwendet werden. Die zum Transport von Pulver, Sprengsalpeter und brennbarem Salpeter (§ 2 Ziffer 1) verwendeten Behälter dürfen keine eisernen Nägel, Schrauben oder sonstige eiserne Befestigungsmittel haben.

Pulver, Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter (§ 2 Ziffer 1) und das aus gelatinirter Nitrocellulose mit oder ohne Salpeter hergestellte Pulver (§ 2 Ziffer 3) darf in metallene Behälter, ausgenommen solche von Eisen, verpackt werden. Vor der Verpackung in Tonnen oder Kisten müssen diese Stoffe entweder in Packete (Blechbehälter) bis zu höchstens $2^1/_2$ Kilogrm. Gewicht verpackt, oder in dichte, aus haltbaren Stoffen gefertigte Säcke, Mehlpulver in Säcke aus Leder oder dichtem Kautschukstoff geschüttet werden.

Die im § 2 Ziffer 2 und 4 aufgeführten Sprengstoffe dürfen nur in Patronen, nicht auch in loser Masse versendet werden. Diese Patronen sowie Patronen aus gepresster Schiessbaumwolle mit oder ohne Paraffinüberzug (§ 2 Ziffer 3) sind durch eine Umhüllung von Papier in Packete zu vereinigen. Das Gleiche gilt für die nach § 2 Ziffer 6 zugelassenen Sprengstoffe, soweit die Versendung auf Eisenbahnen nur in Patronenform erfolgen darf.

Gepresste Schiesswollkörper mit mindestens 15 Proc. Wassergehalt, sowie Sekurit- und Roburit-Patronen (§ 2 Ziffer 4) dürfen auch in dichtschliessende Blechbüchsen oder Pappschachteln verpackt werden. Für die Versendung loser Nitrocellulose mit mindestens 20 Proc. Wassergehalt ist feste Verpackung in starkwandige, luftdichte Behälter erforderlich.

Sprengstoffe jeder Art dürfen weder mit Zündungen oder Zündschnüren versehen, noch mit solchen oder mit Patronen für Feuerwaffen (§ 1 b) in dieselben Behälter verpackt werden.

Die zur Verpackung von Sprengstoffen dienenden Behälter müssen je nach ihrem Inhalt mit der Aufschrift: Pulver, Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter, Pulver aus Nitrocellulose und Salpeter, Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörper, Zündungen, Dynamitpatronen, Kohlendynamitpatronen, Sprenggelatinepatronen, Gelatinedynamitpatronen, Carbonitpatronen, Schiessbaumwolle u. s. w. versehen sein. Ausserdem müssen dieselben mit der Firma oder der Marke der Fabrik, aus welcher die Sprengstoffe herrühren, bezeichnet sein, oder eine von der Centralbehörde gebilligte und öffentlich bekannt gemachte Bezeichnung der Fabrik tragen.

Das Bruttogewicht der Versendungsstücke darf bei Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter (§ 2 Ziffer 1), bei Schiessbaumwolle (§ 2 Ziffer 3), bei Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörpern oder Zündungen (§ 2 Ziffer 5) 90 Kilogrm., bei sonstigen Sprengstoffen 35 Kilogrm. nicht übersteigen. Auf prismatisches Geschützpulver in Kartuschen finden diese Gewichtsbestimmungen keine Anwendung.

Die für den Eisenbahnverkehr jeweilig vorgeschriebene Verpackung genügt auch für die Versendung auf Land- und Wasserwegen.

### II. Besondere Bestimmungen für den Landverkehr.

§ 7. Die Beförderung von Sprengstoffen auf Fuhrwerken, welche Personen befördern, ist verboten. Eine Ausnahme findet nur statt, wenn in dringenden Fällen allgemeiner Gefahr z. B. bei Eisstopfungen, die nöthigen Sprengbüchsen und das zu deren Füllung nöthige Material unter zuverlässiger Begleitung in kürzester Frist nach dem Bestimmungsort geschafft werden soll.

§ 8. Bei dem Verpacken und dem Verladen, sowie bei dem Abladen und Auspacken darf Feuer oder offenes Licht nicht gehalten, Tabak nicht geraucht werden. Das Verladen und Abladen hat unter sorgfältiger Vermeidung von Erschütterungen zu erfolgen. Die Versendungsstücke dürfen deshalb nie gerollt oder abgeworfen werden. Soll das Verladen oder Abladen ausnahmsweise nicht vor der Fabrik oder dem Lagerraum oder innerhalb dieser Räume geschehen, so ist hierzu die Genehmigung der Orts-Polizeibehörde einzuholen.

§ 9. Die Versendungsstücke müssen auf dem Fuhrwerk so fest verpackt werden, dass sie gegen Scheuern, Rütteln, Stossen, Umkanten und Herabfallen

aus ihrer Lage gesichert sind, insbesondere dürfen Tonnen nicht aufrecht gestellt, müssen vielmehr gelegt und durch Holzunterlagen unter Haar- oder Strohdecken gegen jede rollende Bewegung gesichert werden.

§ 10. Sprengstoffe dürfen nicht mit Zündhütchen, Zündpräparaten oder sonstigen leicht entzündlichen oder selbstentzündlichen Gegenständen zusammen verladen werden. Die im § 2 Ziffer 2, 3 und 4 aufgeführten Stoffe dürfen nicht mit Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter (§ 2 Ziffer 1), Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörpern, Zündungen (§ 2 Ziffer 5) oder mit Patronen für Feuerwaffen (§ 1 b) zusammen verladen werden.

§ 11. Zur Beförderung von Sprengstoffen dienende Fuhrwerke müssen so dicht schliessende Wagenkasten besitzen, dass die Sprengstoffe nicht verstreut werden können. Sind die Wagenkasten oben offen, so müssen sie mit einem dichtschliessenden, feuersicheren Plantuch (z. B. imprägnirter Leinwand) überspannt sein. Auch die Vorder- und Hinterseite der Fuhrwerke sind mit demselben Material zu schliessen. Zum Sperren der Räder dürfen nur hölzerne Radschuhe angewendet werden, bei Eisbahn ist eine eiserne Sperrvorrichtung (Krätzer) gestattet, sofern sie ganz vom Radschuh bedeckt ist. Die Fuhrwerke müssen als Warnungszeichen eine von weitem erkennbare, stets ausgespannt gehaltene schwarze Flagge mit einem weissen P führen.

§ 12. Fuhrwerke, welche Sprengstoffe führen, dürfen niemals ohne Bewachung bleiben. Auf denselben darf Feuer oder offenes Licht nicht gehalten, Tabak nicht geraucht werden. Auch in der Nähe der Fuhrwerke ist das Anzünden von Feuer oder Licht sowie das Tabakrauchen verboten.

§ 13. Fuhrwerke, welche Sprengstoffe führen, dürfen nur im Schritt fahren und von Fuhrwerken sowie von Reitern nur im Schritt passirt werden. Besteht ein Transport aus mehreren Fuhrwerken, so müssen diese während der Fahrt eine Entfernung von mindestens 50 Meter untereinander innehalten.

§ 14. Bei jedem Aufenthalt von mehr als einer halben Stunde ist eine Entfernung von mindestens 300 Meter von Fabriken, Werkstätten und bewohnten Gebäuden einzuhalten. Die Orts-Polizeibehörde darf, falls eine geeignete Haltestelle in solcher Entfernung nicht zu finden ist, gestatten, dass eine Haltestelle in einer geringeren, wenn aber nicht ein anderer Schutz geboten ist, mindestens 200 Meter betragenden Entfernung von Fabriken, Werkstätten und bewohnten Gebäuden gewählt wird. Bei einem Aufenthalt von mehr als einer halben Stunde in der Nähe von Ortschaften ist überdies der Orts-Polizeibehörde thunlichst schleunig Anzeige zu erstatten; die Orts-Polizeibehörde hat darauf die ihr nothwendig erscheinenden Vorsichtsmaassregeln zu treffen.

§ 15. Fuhrwerke, welche Sprengstoffe führen, müssen von Eisenbahnzügen oder geheizten Locomotiven, Dampfwalzen, Dampfflügen und ähnlichen Maschinen möglichst weit entfernt bleiben. Neben der Eisenbahn herlaufende Wege, sowie Wege, auf welchen Dampfstrassenbahnen liegen, dürfen nur dann von solchen Fuhrwerken befahren werden, wenn der Bestimmungsort von Frachtfuhrwerk auf einem andern gut fahrbaren Wege nicht zu erreichen ist.

§ 16. Der Transport durch zusammenhängend gebaute Ortschaften ist nur gestattet, wenn diese nicht von Frachtfuhrwerk auf gut fahrbaren Wegen umfahren werden können. Ist die Durchfahrt unvermeidlich, so hat der Transportführer der Orts-Polizeibehörde Anzeige zu erstatten und deren Bestimmungen vor der Einfahrt in den Ort abzuwarten. Die Orts-Polizeibehörde hat den zu nehmenden Strassenzug zu bestimmen und von anderen Fahrzeugen möglichst frei zu halten, auch Sorge zu tragen, dass die Durchfahrt ohne unnöthigen Aufenthalt und mit Vermeidung besonderer Gefahren erfolgt.

§ 17. Werden zur Beförderung von Sprengstoffen Fuhrwerke verwendet, welche mit festen, dicht schliessenden und feuersicher hergestellten, während des Transports unter Verschluss gehaltenen Wagenkasten versehen sind, so finden hinsichtlich der Beförderung solcher Transporte nur die Vorschriften im § 11 Absatz 3 und 4, § 12, § 13 Absatz 1 und § 14 Anwendung, und zwar die des § 14

mit der Maassgabe, dass die regelmässig einzuhaltende Entfernung 200 Meter beträgt.

§ 18. Geräth eine Sprengstoffsendung unterwegs in einen Zustand, dass der weitere Versand bedenklich erscheint, so hat die Orts-Polizeibehörde, welcher von dem Transportführer thunlichst schleunig Anzeige zu erstatten ist, die zur gefahrlosen weiteren Behandlung der Sendung nöthigen Anordnungen zu treffen, und zwar je nach den Umständen unter Zuziehung eines auf ihre Aufforderung von dem Absender zu entsendenden Sachverständigen. Ist Gefahr im Verzuge, so erfolgt die Vernichtung der Sprengstoffe durch die Polizeibehörde auf Kosten des Absenders ohne vorherige Benachrichtigung desselben, wenn möglich nach der Angabe und unter Aufsicht eines Sachverständigen.

§ 19. Werden Sprengstoffe in Mengen von nicht mehr als 35 Kilogrm. Bruttogewicht versendet, so finden auf dergleichen Sendungen von den Vorschriften dieses Abschnitts nur die §§ 7 bis 10 Anwendung.

III. Besondere Bestimmungen für den Wasserverkehr.

§ 20. Auf Dampfschiffen, welche Personen befördern, dürfen Sprengstoffe nicht transportirt, an Schiesspulver oder Feuerwerkskörpern jedoch darf soviel mitgeführt werden, als zur Abgabe von Signalen nothwendig ist. Die im § 7 enthaltene Ausnahmebestimmung findet auch hier Anwendung. Fähren, welche Fuhrwerk mit Sprengstoffen übersetzen, dürfen nicht andere Fuhrwerke oder Personen befördern.

§ 21. Die §§ 7 bis 10, Absatz 4, 12 Absatz 1, 13 Absatz 2, 14, 18 und 19 finden für den Schiffsverkehr sinngemässe Anwendung. Werden zur Beförderung von Sprengstoffen eiserne oder stählerne Schiffe verwendet, welche mit dicht schliessenden und feuersicher hergestellten, während des Transports unter Verschluss gehaltenen Laderäumen versehen sind, so finden von den im Absatz 1 angezogenen Vorschriften nur die §§ 8, 11 Absatz 4, 12 Absatz 1, 14, 18 und 19 sinngemässe Anwendung, und zwar die des § 14 mit der Maassgabe, dass die regelmässig einzuhaltende Entfernung 200 Meter beträgt. Zur Versendung auf Schiffen sind Patronen der im § 2 Ziffer 2 aufgeführten Stoffe ausserdem mit einer das Eindringen von Wasser oder Feuchtigkeit verhindernden Umhüllung (z. B. mit Gummilösung verklebtem Gummibeutel) zu versehen. Auf den Transport von Fähren findet dies keine Anwendung. Das Ein- und Ausladen darf nur an einer von der Orts-Polizeibehörde dazu angewiesenen Stelle, welche mindestens 300 Meter von bewohnten Gebäuden entfernt sein muss, erfolgen. — Die Ladestelle darf während ihrer Benutzung dem Publikum nicht zugänglich sein und ist, wenn ausnahmsweise das Aus- oder Einladen bei Dunkelheit stattfindet, mit fest- und hochstehenden Laternen zu erleuchten. Die mit Sprengstoffen gefüllten Behälter dürfen nicht eher auf die Ladestelle gebracht oder zugelassen werden, bis die Verladung beginnen soll.

§ 22. Die Sprengstoffe müssen auf dem Schiffe in einem abgeschlossenen Raume, welcher bei Dampfschiffen möglichst weit von den Kesselräumen entfernt ist, unter Deck fest verstaut werden. Bei Verladung in offenen Booten müssen letztere mit einem dichtschliessenden, feuersicheren Plantuche (z. B. imprägnirte Leinwand) überspannt sein. Weder in den so benutzten noch in den unmittelbar daran stossenden Räumen dürfen Zündhütchen und Zündschnüre verpackt sein. Leicht entzündliche oder selbstentzündliche Stoffe, zu welchen Steinkohlen und Koks nicht gerechnet werden, sind von der gleichzeitigen Beförderung überhaupt ausgeschlossen.

§ 23. Sind zu öffnende Brücken oder Schleusen zu passiren, so hat der Transportführer dem Brücken- oder Schleusenwärter Anzeige zu erstatten und vor der Durchfahrt dessen Bestimmungen abzuwarten. Der Brücken- oder Schleusenwärter hat Sorge zu tragen, dass die Durchfahrt ohne unnöthigen Aufenthalt und mit Vermeidung besonderer Gefahren erfolgt. Das Anlegen darf nur an Orten geschehen, welche während des Aufenthalts dem Publikum nicht zugänglich sind. Die Orts-Polizeibehörde ist stets vorher in Kenntniss zu setzen

und hat Vorschriften über Ort und Zeit zu geben und Vorsichtsmaassregeln im einzelnen zu treffen.

IV. Bestimmungen über den Handel mit Sprengstoffen, sowie über deren Aufbewahrung und Verausgabung.

§ 24. Wer Sprengstoffe feilhalten will, muss davon der Orts-Polizeibehörde Anzeige machen. Wer Sprengstoffe feilhalten will, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 unterliegen, bedarf dazu der polizeilichen Erlaubniss gemäss § 1 dieses Gesetzes. Sprengpatronen dürfen von den Fabriken und Händlern und ihren Beauftragten nicht einzeln und lose, sondern nur in den nach § 6 dafür vorgesehenen Behältern abgegeben werden. Diese Behälter müssen mit der Jahreszahl der Abgabe aus der Fabrik und mit einer durch das Jahr der Abgabe fortlaufenden Nummer versehen sein. Dieselbe Zahl und Nummer müssen auch an jeder in den Behältern verpackten Sprengpatrone angebracht sein. Ausserdem muss an jeder Sprengpatrone der Name des Sprengstoffes, sowie die Firma oder Marke der Fabrik, oder eine von der Centralbehörde gebilligte und öffentlich bekannt gemachte Bezeichnung der Fabrik angebracht sein. — In dem gemäss § 1 Absatz 2 des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 zu führenden Register sind Jahreszahl und Nummer der gekauften und abgegebenen Sprengpatronen zu vermerken.

§ 25. Wer sich mit der Anfertigung oder dem Verkaufe von Sprengstoffen befasst, welche dem Reichsgesetz vom 9. Juni 1884 nicht unterliegen, ist verpflichtet, über alle An- und Verkäufe dieser Stoffe in Mengen von mehr als 1 Kilogrm. ein Buch zu führen, welches den Namen der Verkäufer und der Abnehmer, den Zeitpunkt des Ankaufs und der Abgabe, die Mengen der gekauften und abgegebenen Stoffe, sowie bei Sprengpatronen deren Jahreszahl und Nummer angibt. Dieses Buch ist auf Verlangen der Polizeibehörde zur Einsicht vorzulegen. Hinsichtlich der Buchführung greifen im Uebrigen die auf Grund des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 erlassenen Vorschriften Platz.

§ 26. Die Abgabe von Sprengstoffen an Personen, von welchen ein Missbrauch derselben zu befürchten ist, insbesondere an Personen unter 16 Jahren ist verboten. Auf Spielwaaren, welche ganz geringe Mengen von Sprengstoffen enthalten, findet diese Vorschrift keine Anwendung.

Die Abgabe von Sprengstoffen, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 unterliegen, darf seitens der Fabriken und Händler und ihrer Beauftragten nur an solche Personen erfolgen, welche nach den gemäss § 2 dieses Gesetzes erlassenen Anordnungen zum Besitz von Sprengstoffen berechtigt sind. Bei Staatswerken, welche besonderer Erlaubniss zum Besitz von Sprengstoffen nicht bedürfen, kann die Abgabe an solche Personen erfolgen, welche von der Verwaltung des Werkes zu der Annahme ausdrücklich ermächtigt sind.

§ 27. Die Verausgabung von Sprengstoffen, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 unterliegen, an die in Bergwerken, Steinbrüchen, Bauten und gewerblichen Anlagen beschäftigten Bergleute, Arbeiter u. s. w. darf nur von denjenigen Betriebsleitern, Beamten oder Aufsehern bewirkt werden, welche nach den gemäss § 2 dieses Gesetzes erlassenen Anordnungen zum Besitz von Sprengstoffen berechtigt sind. Diese Personen sind verpflichtet, über die Verausgabung ein Buch zu führen, welches den Namen der Empfänger, den Zeitpunkt der Verausgabung, die Menge der verausgabten Stoffe, sowie bei Sprengpatronen deren Jahreszahl und Nummer (§ 24 Absatz 2) angiebt. Bei Staatswerken, welche besonderer Erlaubniss zum Besitz von Sprengstoffen nicht bedürfen, kann die Verausgabung von solchen Personen bewirkt werden, welche von der Verwaltung des Werkes zu der Verausgabung ausdrücklich ermächtigt sind. Die Leiter der Bergwerke, Steinbrüche, Bauten und gewerblichen Anlagen sind verpflichtet, Maassregeln zu treffen, welche eine Verwendung der zum Verbrauch im Betriebe verausgabten Sprengstoffe durch die Bergleute, Arbeiter u. s. w. zu anderen Zwecken ausschliessen.

V. Bestimmungen über die Lagerung von Sprengstoffen.

§ 28. Gerathen Sprengstoffe auf ihrem Lager in einen Zustand, dass die weitere Lagerung bedenklich erscheint, so finden die Vorschriften des § 18 entsprechende Anwendung.

§ 29. Wer mit Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter (§ 2 Ziffer 1), Feuerwerkskörpern und Zündplättchen — amorces — (§ 2 Ziffer 5) Handel treibt, darf: 1. im Kaufladen nicht mehr als 2,5 Kilogrm., 2. im Hause ausserdem nicht mehr als 10 Kilogrm. vorräthig halten. — Auf Nachweis eines besonderen Bedürfnisses kann die Erhöhung des Vorrathes unter 2 zeitweilig bis auf 15 Kilogrm. gestattet werden. — Die Aufbewahrung muss in einem auf dem Dachboden (Speicher) belegenen, mit keinem Schornsteinrohre in Verbindung stehenden abgesonderten Raume erfolgen, welcher beständig unter Verschluss gehalten und mit Licht nicht betreten wird. Die Behälter müssen den Bestimmungen im § 6 Absatz 1 und 2 entsprechen und mit stets fest geschlossenen Deckeln versehen sein.

§ 30. Personen, welche nicht unter die Bestimmung des § 29 fallen, bedürfen für die Aufbewahrung von mehr als 2½ Kilogrm. der daselbst genannten Sprengstoffe der polizeilichen Erlaubniss.

§ 31. Grössere als die im § 29 angegebenen Mengen dieser Sprengstoffe sind ausserhalb der Ortschaften in besonderen Magazinen aufzubewahren, von deren Sicherheit die Polizeibehörde sich überzeugt hat. Diese Magazine müssen sich, wenn sie über Tage liegen, im Wirkungsbereiche sachgemäss ausgeführter und unter Aufsicht stehender Blitzableiter befinden. — Handelt es sich um Magazine, welche zu einem der Aufsicht der Bergbehörde unterstehenden Werke gehören, so hat die Polizeibehörde die Prüfung in Gemeinschaft mit der Bergbehörde vorzunehmen. Es kann angeordnet werden, dass die Schlüssel zu diesen Magazinen in den Händen der Behörde bleiben.

§ 32. Die Aufbewahrung der im § 29 genannten Sprengstoffe an der Herstellungsstätte sowie an der Verbrauchsstätte unterliegt den im § 33 gegebenen Vorschriften.

§ 33. Die im § 2 aufgeführten Sprengstoffe dürfen — abgesehen von den im § 29 vorgesehenen Ausnahmen — nur an der Herstellungsstätte oder an denjenigen Orten, wo sie innerhalb eines Betriebes zur unmittelbaren Verwendung gelangen, oder in besonderen Magazinen gelagert werden. — Für die Lagerung an der Herstellungsstätte sind, in Ermangelung besonderer, bei Genehmigung der Anlage gemäss § 16 der Gewerbeordnung vorgeschriebenen Bedingungen, die Weisungen der Orts-Polizeibehörde zu beachten. — Die Niederlagen an der Verbrauchsstätte sowie die besonderen Magazine bedürfen der polizeilichen Genehmigung und sind nach den von der Polizeibehörde zu ertheilenden Vorschriften einzurichten. Für solche Niederlagen oder Magazine, welche zu einem der Aufsicht der Bergbehörde unterstehenden Werke gehören, tritt diese an die Stelle der Polizeibehörde. — Es kann angeordnet werden, dass die Schlüssel zu den Niederlagen oder Magazinen in den Händen der Behörde bleiben.

§ 34. Andere als die im § 2 aufgeführten, insbesondere die im § 3 genannten Sprengstoffe, dürfen nur an der Herstellungsstätte gelagert werden. — Zu Versuchszwecken kann die Lagerung neuer Sprengstoffe an anderen Orten von der Landes-Polizeibehörde gestattet werden.

Strafbestimmungen.

§ 35. Zuwiderhandlungen gegen vorstehende Vorschriften werden nach § 367 Nr. 5 des Strafgesetzbuchs bestraft, soweit nicht härtere Strafen nach dem Reichsgesetze vom 9. Juni 1884 verwirkt sind.

Schlussbestimmung.

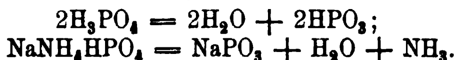
§ 36. Weitergehende bergpolizeiliche Vorschriften und Anordnungen über die Verwendung von Sprengstoffen beim Bergbau werden durch die vorstehenden Bestimmungen nicht berührt. Auch bleiben internationale Abreden über den Verkehr mit Sprengstoffen unberührt.

§ 37. Diese Polizeiverordnung tritt mit dem 1. April 1894 in Kraft, mit welchem Tage alle im Jahre 1879 und seitdem über den Verkehr mit Sprengstoffen von den Ministern des Innern und für Handel und Gewerbe, den Regierungs-Präsidenten, Bezirksregierungen und Landdrosteien erlassenen Polizeiverordnungen unwirksam werden.

Bestimmungen über den Verkehr mit Sprengstoffen, Säuren u. dgl. in Oesterreich[1]).

## Phosphor, Phosphorsäure.

Zur Darstellung von Phosphor macht A. Rossel (D.R.P. Nr. 71 259) folgenden Vorschlag: Zunächst stellt man aus den Phosphaten Phosphorsäure oder Alkaliphosphate dar, welche durch Erwärmen in Metaphosphorsäure oder Metaphosphate verwandelt werden:



$$2H_3PO_4 = 2H_2O + 2HPO_3;$$
$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Durch Erwärmen der Metaphosphorsäure oder der Metaphosphate mit einem Erdmetall, namentlich Aluminium oder Zinkstaub, wird die Phosphorverbindung reducirt und der Phosphor destillirt über. Die nothwendige Temperatur ist schwach Rothglühhitze. Wird beispielsweise Aluminium in geschmolzenes Natriummetaphosphat oder geschmolzene Metaphosphorsäure gebracht, so löst sich das Metall sofort auf und es entweichen Phosphordämpfe. Die Reaction kann in einem gewöhnlichen Reagensrohr ausgeführt werden, und zwar durch Erwärmen vermittels der Flamme einer Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Brenners.

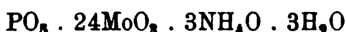
Rother Phosphor. J. W. Retgers[2]) zeigt, dass der sog. amorphe Phosphor feinkrystallinisch und doppelbrechend ist. Durch Belichtung allein wird der Phosphor gelb bis braun gefärbt, bleibt aber durchsichtig, die Trübung, gleichsam Entglasung, tritt erst beim Erwärmen ein.

Zur Bestimmung des gelben Phosphors in solchen Gemengen, welche ausser elementarem Phosphor noch wechselnde Mengen von Phosphorsäure enthalten, trennt J. Toth[3]) den Phosphor von der Phosphorsäure durch Extraction mittels Schwefelkohlenstoff, gibt zu der Lösung Silbernitratlösung, schüttelt damit und oxydirt das entstandene Phosphorsilber mit verdünnter Salpetersäure. Die hierbei entstehende Phosphorsäure lässt sich leicht bestimmen.

Zur Herstellung von Phosphorsäure fällt H. N. Warren[4]) phosphorsaures Natrium mit Kupfersulfat, löst das Kupfersulfat in Phosphorsäure und fällt das Kupfer elektrolytisch.

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1893 S. 164.
2) Zeitschrift f. anorg. Chemie 3 S. 399; 5 S. 211.
3) Chemztg. 1893 S. 1244.
4) Chemic. News 68 S. 66.

Bestimmung der Phosphorsäure. M. A. Villiers und Fr. Borg[1]) haben festgestellt, dass der Niederschlag, welcher in phosphorsäurehaltigen Lösungen mit Molybdänlösung (150 Grm. molybdänsaures Ammon in lauwarmem Wasser gelöst, auf 1 Liter aufgefüllt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen) die constante Zusammensetzung



$$PO_5 \,.\, 24MoO_3 \,.\, 3NH_4O \,.\, 3H_2O$$

hat, wenn man in der Weise verfährt, dass man die Molybdänlösung kalt zusetzt und dann 4 Stunden auf 40° erwärmt. Die Fällung ist dann eine vollständige und der Niederschlag ist dicht und geht nicht durch das Filter, wenn man zuerst mit verdünnter Molybdänlösung und dann erst mit reinem Wasser auswäscht. Derselbe wird getrocknet und gewogen. Bei Gegenwart von Eisen und Thonerde werden die Resultate dadurch ungenau, dass etwas Eisenoxyd und Thonerde mitgefällt werden. Man löst dann den Niederschlag mit Ammoniak, setzt Weinsäure hinzu und fällt die Phosphorsäure als Ammon-Magnesiumphosphat. Eisenoxyd und Thonerde bleiben in Lösung.

Bei Bestimmung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung fällt nach N. v. Lorenz[2]) bei Abwesenheit von Citronensäure etwas Magnesiumhydrat mit. Aus seinen Versuchen folgt, dass man genaue Phosphorsäurebestimmungen mit Magnesiamischung ausführen kann, wenn man der Phosphorsäurelösung etwa 2 Proc. Citronensäure in Form von Ammoncitratlösung zusetzt und dann die Magnesiamischung aus einer Pipette mit enger Ausflussöffnung unter tüchtigem Umrühren zufliessen lässt. Dagegen lässt sich in Abwesenheit von Citronensäure die Mitfällung von ein wenig Magnesia (wenigstens in stark ammoniakalischen Flüssigkeiten) auch beim langsamsten Zutröpfeln der Mischung absolut nicht verwenden.

Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat. Nach H. Neubauer[3]) soll der Phosphorsäureniederschlag der Formel $MgNH_4PO_4$ entsprechen. Beim Entstehen des Niederschlages sind folgende Umstände besonders zu beachten. 1. Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalzüberschuss enthält. Die Folge ist: Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, dass der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Theil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig, und das Ergebniss fällt zu niedrig aus. 2. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuss, und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschuss vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung, das Ergebniss fällt richtig aus. 3. Der

1) Bullet. soc. chim. 9 S. 486; Compt. rend. 116 S. 989.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 364.
3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 4 S. 251; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 610.

Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuss, und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschuss vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag enthält mehr Magnesiumoxyd, als der normalen Zusammensetzung entspricht, das Ergebniss fällt zu hoch aus. — Die Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung und das Auswaschen des gelben Niederschlags geschieht nach den bewährten Regeln. Man hüte sich nur vor Abscheidung freier Molybdänsäure durch zu hohes Erhitzen oder zu langes Stehenlassen. Der ausgewaschene Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat wird in 100 Kubikcentim. kalter $2^1/_2$proc. Ammoniaklösung gelöst und sodann tropfenweise unter Umrühren mit ungefähr so viel Kubikcentimetern der üblichen Magnesiamischung [1]) versetzt, als Centigramme $P_2O_5$ vorhanden sind. Um einen Anhalt über die Geschwindigkeit des Zutröpfelns zu geben, sei gesagt, dass das Zufügen von 10 Kubikcentim. mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen möge. Ein viel schnellerer Zusatz ist nicht rathsam. Nach dem Fällen wird der Niederschlag einmal tüchtig umgerührt und nach mindestens 3stündigem Stehen filtrirt, mit $2^1/_2$proc. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, getrocknet, mitsammt dem Filter in einen über dem Gebläse gut ausgeglühten Platintiegel gebracht und geglüht. Nachdem das Filter bei schiefliegendem Tiegel verkohlt ist, darf die Hitze nur ganz allmählich gesteigert werden und so lange nicht über mittlere Rothglut hinausgehen, bis der Niederschlag ganz weiss erscheint. — Es ist grundfalsch, durch starke Glut das Verbrennen der letzten Kohlenreste beschleunigen zu wollen. Erst einen vollkommen weissen Niederschlag setze man der Gebläsehitze aus und zwar so lange, bis das Gewicht des Niederschlags auch nach längerem (halbstündigem) Glühen vollkommen constant bleibt. Auf diese letztere Vorschrift muss besonders sorgfältig geachtet werden. (Reines Magnesiumpyrophosphat und ein guter Platintiegel nehmen selbst nach stundenlangem Glühen nicht 0,1 Milligrm. ab.) Zur gewogenen Menge $Mg_2P_2O_7$ addire man die entsprechende Correctionszahl der beigegebenen Tafel. Die Summe, mit 0,64 multiplicirt, ergibt das Gewicht der zur Analyse verwandten Menge $P_2O_5$. Der Correctionstafel (unregelmässige Curve) seien folgende Angaben entnommen:

| Gefunden Grm. $Mg_2P_2O_7$ | Verlust Milligrm. $Mg_2P_2O_7$ |
|---|---|
| 0,09 | 0,5 |
| 0,13 | 1,0 |
| 0,16 | 1,7 |
| 0,18 | 2,7 |
| 0,20 | 3,4 |
| 0,24 | 3,9 |
| 0,27 | 4,9 |
| 0,30 | 6,8 |

1) 55 Grm. krystallisirtes Magnesiumchlorid und 70 Grm. Ammonchlorid in 1 Liter $2^1/_2$proc. Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure. Nach H. Pemberton[1]) wird die Lösung mit Ammonmolybdat gefällt, der Niederschlag mit Kalilauge und Phenolphtalein titrirt.

## Künstliche Düngmittel.

Alkaliphosphat. Bei Herstellung von Alkaliphosphat aus Alkalisulfat und saurer Lösung von Calciumphosphat erhält man nach H. und E. Albert (D. R. P. Nr. 69 491) den Gyps in leicht abscheidbarer Form, wenn man die Alkalisulfatlösung mit einem abgemessenen Volumen Phosphorsäurelösung und einer berechneten Menge fein gemahlenen Calciumcarbonats behandelt. Anstatt der reinen Kreide kann man vortheilhaft ein kreidehaltiges Phosphat verwenden, wie solches unter dem Namen „Craie grise" in Nordfrankreich, Belgien u. a. O. massenhaft vorkommt. Die Kreide dieses Phosphats wird durch dieses Verfahren in Gyps umgewandelt, und seine unlösliche Phosphorsäure kann nunmehr ohne grösseren Schwefelsäureaufwand, als gewöhnlich, aufgeschlossen werden oder dient zur Darstellung der für das vorliegende Verfahren nöthigen Phosphorsäure.

Magnesia-Thonerdephosphat als Düngmittel. Nach K. Kraut (D. R. P. Nr. 71 587) werden natürliche oder künstliche Thonerdephosphate, Magnesia und Wasser in einem Verhältniss, dass auf 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid mindestens 4 Mol. Magnesia kommen, zu Backsteinen geformt, getrocknet und gebrannt. Die in der gemahlenen Masse enthaltene Phosphorsäure soll in ihrer Wirkung als Düngemittel der Phosphorsäure der besseren Thomasschlacke gleichkommen. Ein für vorliegendes Verfahren geeignetes künstliches Phosphat ist die bei der Darstellung von Phosphorsäure aus thonerdehaltigen Phosphoriten (Lahnphosphoriten) als Nebenprodukt auftretende metaphosphorsaure Thonerde. Die erforderliche Magnesia kann durch Glühen der eingedampften Endlaugen der Stassfurter Chlorkaliumfabrikation gewonnen werden.

Reinigung von phosphathaltigem kohlensauren Kalk. Nach C. Braconier (D. R. P. Nr. 71 324) kann das in Patent 70 511 (S. 451) angegebene Verfahren zur Reinigung von kohlensaurem Kalk auch auf die Reinigung von phosphorsauren und kohlensauren Kalk enthaltendem Rohmaterial angewendet werden, wobei insbesondere eine Lösung von Chlorammonium benutzt wird. Durch Erhitzen des Rohmaterials mit dieser Lösung unter Druck erhält man einerseits angereicherten phosphorsauren Kalk und andererseits eine Lösung von Calciumchlorid und Ammoniumchlorid, aus welcher mittels des beim Erhitzen entwichenen kohlensauren Ammoniaks gereinigter kohlensaurer Kalk gefällt wird; die entstehende Chlorammoniumlösung wird wiederum zur Behandlung des Rohstoffes verwendet.

---

1) Journ. Frankl. Inst. 1893; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 705.

Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat nach Salzbergwerk Neu-Stassfurt (D. R. P. Nr. 66 976). Das aus Kaliumcarbonat, Chlorkalium oder auf andere Weise dargestellte unlösliche Kaliummetaphosphat, das auch mit Thonerdephosphat gemischt sein kann, bringt man bei Glühhitze zum Schmelzen und lässt die Schmelze derart rasch erstarren, dass ein Uebergang in den krystallinischen Zustand vermieden wird. Es empfiehlt sich, vor oder während der Schmelzoperation etwas Potasche, Soda oder Chlorkalium zuzusetzen, so dass nach derselben ein Gemisch von löslichen Kaliumsalzen der Meta- und Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Dieses wasserlösliche Kaliummeta- und -pyrophosphatgemisch wird dadurch in die entsprechenden Orthophosphate übergeführt, dass man seine concentrirte wässerige Lösung mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Aus dem Gemisch erhält man Monokaliumorthophosphat, wenn man es mit so viel Phosphorsäure in wässeriger Lösung erhitzt, dass auf 1 Mol. Kali 1 Mol. Phosphorsäure vorhanden ist.

Aufbereitung der Mineralphosphate. Das Verfahren von Solvay wird nach A. Ch. Girard[1]) in den Werken von Mesvin-Ciply angewandt. Das Phosphat findet sich dort in Form kleiner, brauner, harter Körner in der Kreide eingebettet. Diese wird grob gemahlen und dann in der Solvay'schen Waschcolonne geschlämmt. Die schwereren Phosphatkörner sinken zu Boden. Um ein rohes, etwa 40proc. Mineralphosphat zu erhalten, braucht das so erhaltene Material nach dem Trocknen nur noch gesiebt zu werden. Für bessere Produkte wandert dasselbe noch in einen zweiten Schlämmapparat; derselbe beruht auf dem Princip, dass, wenn man das zerkleinerte Material in schräg liegende, mit Wasser gefüllte Röhren gleiten lässt, das schwerere Material an der unteren Seite hinabgleitet, während das leichtere von dem sich erzeugenden Gegenstrom an der oberen Seite der Röhre in die Höhe geführt wird. Man kommt mit diesem Verfahren auf ein 55 bis 60proc. Produkt. Dieses wird nun in Wasser vertheilt mit Schwefligsäure behandelt, indem es in eine Solvay-Colonne oben eingeführt wird, während die $SO_2$ ihm von unten entgegenströmt. Dieselbe löst zunächst den beigemengten kohlensauren Kalk auf, in der entstandenen Bisulfitlauge soll das Phosphat von der $SO_2$ nicht angegriffen werden. Das unten die Colonne verlassende Produkt hat 60 bis 65 Proc. Wird dasselbe, in frischem Wasser vertheilt, weiter mit $SO_2$ behandelt, so löst sich auch der phosphorsaure Kalk auf. Derselbe kann aus dieser Lösung durch Erhitzen wieder gefällt werden. Dieser so gefällte phosphorsaure Kalk enthält 30 bis 35 Proc. citratlösliche Phosphorsäure.

Entstehung der natürlichen Phosphorite. Nach A. Gautier[2]) wird Kalkstein durch Ammonphosphat von der Fäulniss

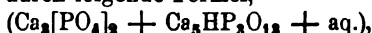
1) Monit. scient. 1892 S. 797.
2) Compt. rend. 116 S. 928, 1271 u. 1491.

thierischer Stoffe in Calciumphosphat übergeführt. In entsprechender Weise bildet sich Eisen- und Thonerdephosphat.

Zusammensetzung von Knochen und Zähnen nach S. Gabriel[1]):

| Procente | Zähne vom Rind Schmelz | Zähne vom Rind Bein | Rinderknochen | Gänseknochen |
|---|---|---|---|---|
| CaO | 51,98 | 50,36 | 51,28 | 51,01 |
| MgO | 0,53 | 1,83 | 1,05 | 1,27 |
| $K_2O$ | 0,20 | 0,14 | 0,18 | 0,19 |
| $Na_2O$ | 1,10 | 0,80 | 1,09 | 1,11 |
| Krystallwasser | 1,80 | 2,90 | 2,33 | 3,05 |
| $P_2O_5$ | 39,70 | 38,60 | 37,46 | 38,19 |
| $CO_2$ | 3,23 | 3,97 | 5,06 | 4,11 |
| Cl | 0,21 | 0,03 | 0,04 | 0,06 |
| Constitutionswasser | 1,17 | 1,25 | 1,37 | 1,07 |

Zu den wesentlichen Bestandtheilen der Knochen und Zähne gehört Fluor, dessen Menge allerdings nur bis 0,05 Proc. beträgt und nur in den Knochen von Rindern 0,1 Proc. erreicht. Die Zähne enthalten nicht mehr Fluor, als die Knochen und der Schmelz nicht mehr, als das Zahnbein. Das Knochenphosphat besitzt basischen Charakter; auf 15 Aeq. Säuren kommen 16 Aeq. Basen. Es stellt eine lockere Verbindung von basischem mit neutralem Phosphat dar, von denen das erstere leicht in neutraler Ammoncitratlösung bei 50° löslich ist. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Knochenaschen und Zahnaschen finden ihren einfachsten Ausdruck durch folgende Formel,



$$(Ca_3[PO_4]_2 + Ca_5HP_3O_{13} + aq.),$$

unter Berücksichtigung, dass 2 bis 3 Proc. Ca durch MgO, $K_2O$, $Na_2O$ und 4 bis 6 Proc. $P_2O_5$ durch $CO_2$, Chlor und Fluor vertreten sind. Die Hauptbestandtheile der Knochen und Zähne, Kalk und Phosphorsäure, sind nur geringen Schwankungen unterworfen. Das Constitutionswasser entweichst erst beim Glühen mit Kieselsäure.

Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten untersuchte J. Stoklasa[2]). Darnach ist der Kreislauf der Monocalciumphosphatlösung von der Concentration derselben abhängig. Verdünnte Lösungen vertheilen sich in den Kalk-Ackerböden viel leichter als concentrirte. Superphosphate müssen tief eingeackert werden, wenn überhaupt lösliche Phosphorsäure zur Wirkung kommen soll.

Vergleichende Versuche über die Düngewirkung verschiedener Phosphate von O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori und M. Nagaoka[3]). Die Ausnützung für 4 auf einanderfolgende Fruchtfolgen war (Proc.):

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 18 S. 257.
2) Landw. Versuchsstat. 42 S. 439.
3) Landw. Versuchsstat. 43 S. 1.

| | 1. Fr. | 2. Fr. | 3. Fr. | 4. Fr. | Zus. |
|---|---|---|---|---|---|
| Doppelsuperphosphat . . | 21,5 | 10,8 | 7,2 | 0,8 | 40,3 |
| Gedämpftes Knochenmehl | 16,6 | 7,3 | 7,6 | 0,1 | 31,6 |
| Entfettetes " | 12,4 | 10,7 | 22,4 | 2,9 | 48,4 |
| Rohes Knochenschrot . . | 12,6 | 9,8 | 26,5 | 6,3 | 55,2 |
| Thomasschlacke . . . . | 13,1 | 3,1 | 5,1 | 0,2 | 21,5 |

Darnach stellt sich Thomasschlacke am schlechtesten. Das Fett des rohen Knochenschrotes wirkt aufschliessend.

Schüttelvorrichtung zur Auslaugung von Superphosphaten. A. Keller[1]) beschreibt eine selbstthätigwirkende Schaukel.

Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten. M. Maercker[2]) berichtet über vergleichende Bestimmungen der landwirthschaftlichen Versuchsstationen, welche eine an alle Stationen verschickte Lösung in folgender Weise untersuchten.

I. Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode.

Die Bereitung der Molybdänflüssigkeit (Fresenius'sche Vorschrift): 150 Grm. reines Ammoniummolybdat, zu beziehen von E. Merck, Darmstadt, Ammonium molybd. purissimum pro analysi) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst und in 1 Liter reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter Umschwenken eingegossen, sodann im Wasserbade erwärmt, dass die Mischung 10 Minuten lang die Temperatur von 90°[3]) annimmt, 2 Tage an einem warmen Ort (30 bis 35°) aufbewahrt und sodann von dem Niederschlage, der aber keinesfalls bedeutend sein darf, abfiltrirt.

Ausfällung der Phosphorsäure: 50 Kubikcentim. der Phosphatlösung werden, um die Berechnung auf die angewendete Gewichtsmenge zu ermöglichen, gewogen, mit 200 Kubikcentim. der Molybdänlösung im Wasserbade 10 Minuten auf eine Temperatur von 90° gebracht und 3 Stunden der Abkühlung überlassen.

Abfiltriren des Niederschlages und Auswaschen desselben: Das Abfiltriren des Niederschlages erfolgt durch Filter von 11 Centim. Durchmesser von Schleicher & Schüll, Düren, Nr. 589 (Acido hydrochlorico et hydrofluorico extractum). Um eine vollkommene Gleichmässigkeit zu erzielen, liegen der Sendung der Phosphorsäurelösung Filter für den Gebrauch zur Analyse bei. Zum Auswaschen des gelben Niederschlages auf dem Filter dient eine Flüssigkeit, welche aus 100 Th. obiger Molybdänlösung, 20 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 80 Th. Wasser besteht. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis die Kalkreaction verschwunden ist. 1 Kubikcentim. des Waschwassers darf mit 10 Kubikcentim. absolutem, mit ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Alkohol keine Trübung erzeugen.

Lösen des gelben Niederschlages: Nach dem vollkommenen Auswaschen wird der Niederschlag auf dem Filter in möglichst wenig 10proc. Ammoniakflüssigkeit gelöst und das Filter mit 2½proc. Ammoniakflüssigkeit so lange ausgewaschen, bis im Filtrat keine Molybdänreaction eintritt. Zur Prüfung auf Molybdän wird ein Tropfen des Filtrats auf einer Glas- oder Porzellanplatte mit Salzsäure angesäuert und mit 1 Tropfen frisch bereiteter Blutlaugensalzlösung versetzt; bei Anwesenheit von Molybdän tritt Rothfärbung ein.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *67.

2) Landw. Versuchsstat. 41 S. 329; 42 S. 102.

3) Das Merck'sche Präparat verträgt das Erwärmen auf 90°, es ist jedoch ein Ueberhitzen der Gefässwandungen zu vermeiden; man darf die betreffende Kochflasche z. B. nicht direct auf das Metall des Wasserbades stellen und der Flüssigkeitsspiegel der Kochflasche muss höher als derjenige des Wasserbades sein.

Ausfällen der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur: Das Filtrat wird mit $2^1/_2$proc. Ammoniakflüssigkeit auf 150 Kubikcentim. gebracht, und, ohne vorher neutralisirt zu sein, tropfenweise unter stetem Umrühren, welches aber ohne Berührung der Gefässwandungen zu erfolgen hat, mit 10 Kubikcentim. Magnesiamixtur versetzt.

Bereitung der Magnesiamixtur: 550 Grm. reines Chlormagnesium, 700 Grm. Chlorammonium, 2,5 Liter 10proc. Ammoniak werden mit Wasser auf 10 Liter aufgefüllt, mehrere Tage stehen gelassen und vor dem Gebrauche filtrirt.

Wenn in den Laboratorien nach dieser Vorschrift bereitete Magnesiamixtur vorhanden ist, darf dieselbe selbstverständlich benutzt werden; dagegen ist die Molybdänflüssigkeit mit dem Merck'schen Präparat unbedingt neu zu bereiten.

Auswaschen des Magnesium-Ammoniumphosphats: Das Auswaschen erfolgt mit $2^1/_2$proc. Ammoniakflüssigkeit, bis die Chlorreaction verschwunden ist. Die Prüfung erfolgt mit einer Mischung von 10 Kubikcentim. Silbernitratlösung nach Fresenius und 90 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., welche bis zur Abscheidung des etwa entstehenden Niederschlages von Chlorsilber stehen gelassen wird.

10 Kubikcentim. dieser Lösung werden in einem Reagensglase mit dem gleichen Volumen des Waschwassers überschichtet; das Erscheinen einer weissen Zone an der Berührungsstelle weist nach, dass noch Chlor vorhanden ist.

Sammeln und Glühen des Niederschlages: Das Filter wird mit dem Niederschlage im Trockenschrank bei 100° getrocknet, der Niederschlag vom Filter losgelöst, in den gewogenen Platintiegel gebracht und vorsichtig geglüht; das trockene Filter wird an einer Platinspirale oder auf dem Tiegeldeckel für sich verbrannt, der Rückstand in den Tiegel gebracht und dieser mit dem Niederschlag in der Flamme eines kräftigeren Bunsenbrenners geglüht und nunmehr das Gewicht festgestellt. Eine zweite Gewichtsermittelung erfolgt nach dem Glühen in stärkster Hitze des Gebläses oder Glühofens bis zur Gewichtsconstanz. Der Niederschlag wird nach beendetem Glühen und Wägen mit neutraler Silbernitratlösung betupft. Derselbe darf keine Gelbfärbung zeigen.

Es ist wünschenswerth, dass neben obiger Methode zur Controle auch mit der Filtration durch den Gooch-Tiegel gearbeitet werde, und es werden diejenigen Laboratorien, welche hierfür eingerichtet sind, ausdrücklich hierzu aufgefordert. Es versteht sich von selbst, dass dieselben, der absoluten Gleichmässigkeit halber, daneben auch mit der Filtration durch die Schleicher-Schüll'schen Filter arbeiten.

## II. Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode.

Bereitung der Citratlösung: Dieselbe soll unter Zurückdrängung aller vielleicht an einzelnen Stationen gepflogenen Gewohnheiten vollkommen einheitlich nach folgender Vorschrift erfolgen, wozu bemerkt wird, dass die Mehrheit des Düngerausschusses eine etwas stärkere Citratlösung, als nach der sogenannten Hallenser Vorschrift eingeführt war, vorschlägt. 1100 Grm. reine Citronensäure werden mit 4000 Grm. 24proc. Ammoniakflüssigkeit und der entsprechenden Wassermenge auf 10 Liter gebracht und vor dem Gebrauch filtrirt.

Ausfällung der Phosphorsäure: 50 Kubikcentim. Phosphorsäurelösung werden gewogen, mit 50 Kubikcentim. Citratlösung und 25 Kubikcentim. Magnesiamixtur in einem Becherglase 10 Minuten lang ausgerührt. Es wird ausdrücklich das Ausfällen in einem Becherglase und das Ausrühren verlangt, und es ist deshalb das Ausfällen im Erlenmeyer'schen Kolben und das nachherige Ausschütteln, wie es sonst vielleicht ausgeführt wird, in diesem Fall zu unterlassen oder nur zur Controle auszuführen (was erwünscht erscheint).

Abfiltriren, Auswaschen und weitere Behandlung des Niederschlages: Der aus der Citratlösung fallende Ammonium-Magnesium-Phosphat-Niederschlag wird genau wie oben bei der Molybdänmethode auf einem Filter von Schleicher & Schüll gesammelt, mit $2^1/_2$proc. Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden der Kalkreaction ausgewaschen und, wie oben bei der Molybdänmethode an-

gegeben, weiter behandelt. Da bei den mit der Citratmethode bisher ausgeführten Bestimmungen fast durchgehends mit 25 Kubikcentim. Magnesiamixtur gearbeitet worden ist, hat der Düngerausschuss geglaubt, diese Menge beibehalten zu müssen. Auch hier sind Controlversuche mit dem Gooch-Tiegel erwünscht.

Die Ergebnisse von 35 Analytikern waren beim Molybdänverfahren richtig innerhalb 0,5 Milligrm. bei 11 Analytikern, 5 fanden 0,5 bis 1,3 Milligrm. zu wenig, 16 fanden 0,6 bis 1,5 Milligrm. zu viel und nur 3 1,6 bis 2,4 Milligrm. zu viel. Viel schlechter war die Uebereinstimmung nach dem Molybdänverfahren. Nach M. Maercker liegt der Hauptfehler des von dem Düngerausschuss vorgeschlagenen Molybdänverfahrens darin, dass man die Ausfällung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung in einer ammoniakalischen Lösung vornahm. Man soll daher die Ausfällung aus einer sehr schwach ammoniakalischen oder einer genau neutralisirten Lösung vornehmen. — Scheele ist der Ansicht, dass der zu niedrige Ausfall der Molybdänbestimmung daher komme, dass in dem $2^1/_2$proc. Ammoniak beträchtliche Mengen von Ammoniummagnesiumphosphat gelöst würden. — Meissl meint dagegen, dass molybdänhaltige Phosphorsäurelösungen ammoniakalisch, molybdänfreie aber neutral sein müssen.

Schüttelmaschine zur raschen Abscheidung der Phosphorsäure von H. Wdowiszewski[1]). Bei jeder Probe muss 5 Minuten lang geschüttelt werden. Da bei Phosphorbestimmungen 300 Kubikcentim. enthaltende Erlenmeyer'sche Kolben mit eingepasstem Glasstöpsel angewendet werden, so ist die Maschine für 3 solche Kolben gebaut. Jeder Kolben ruht auf einem mit Tuch bedeckten Teller *A* (Fig. 93 u. 94), der von unten vermittels Federn *B* die Kolben an einen

Fig. 93.

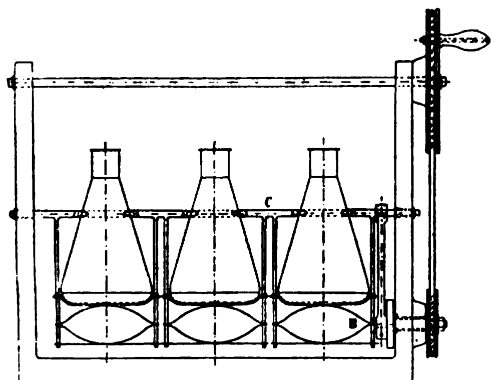
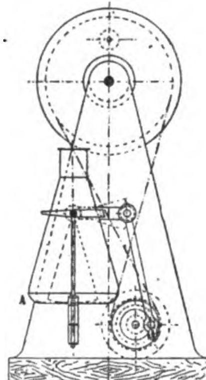



Fig. 94.




mit Tuch umwickelten hufeisenartigen Halter *C* drückt. Alle 3 Halter *C* bilden die Achse, auf deren Ende sich ein Hebel befindet, welcher mit

1) Stahl und Eisen 1893 S. 430.

dem Zapfen *D* verbunden ist. Die Kurbelscheibe mit Zapfen wird mittels Scheiben und Schnur bewegt. Beim Drehen der Kurbel kommen die Kolben um einen festen Punkt in rasche pendelnde Bewegung, welche ein ausgezeichnetes Schütteln zu Stande bringt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Superphosphaten fällt Ch. Wavelet[1]) mit Magnesiamischung, löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure, neutralisirt mit Ammoniak, säuert mit Essigsäure an, und titrirt mit Bleinitrat und Jodkalium als Indicator.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure versetzt A. F. Hollemann[2]) mit Silbernitrat und titrirt den Ueberschuss von Silber nach Volhard zurück.

Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten. A. Smetham[3]) vergleicht das Verfahren von Glaser mit dem in Amerika üblichen von Wyatt, welches aber ungenügend ist; besser ist das Ammoniumacetatverfahren.

Phosphorituntersuchung. Nach A. Nastjukow[4]) entsteht beim Glühen von Eisenoxyd haltigen Phosphoriten eine tiefblaue Farbe, deren Stärke vom Gehalt an Phosphorsäure abhängt. Durch Vergleichung der Farbe mit bekannten Proben soll man den Phosphorgehalt bis auf 2 Proc. genau bestimmen können.

Untersuchung von Knochenmehl. W. Hess[5]) macht auf verschiedene Ungenauigkeiten der bisherigen Verfahren aufmerksam; er empfiehlt folgendes Verfahren: 5 Grm. einer kleineren, etwa 50 Grm. starken, sorgfältig gemischten Durchschnittsprobe werden in einem geräumigen, 300 bis 350 Kubikcentim. fassenden Kjeldahlkölbchen mit 35 Kubikcentim. conc. Schwefelsäure und 0,5 bis 1 Grm. Quecksilberoxyd gekocht, bis nach $1^1/_2$, höchstens 2 Stunden die Zersetzung beendet ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Inhalt des Kölbchens in einen Halbliterkolben gespült und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Von der so erhaltenen Lösung werden zur Stickstoffbestimmung ohne vorheriges Filtriren 200 Kubikcentim. (entsprechend 2 Grm.) abpipettirt und darin nach dem Versetzen mit Natronlauge durch Abdestilliren der Stickstoff bestimmt. Die Bestimmung der Phosphorsäure in der klar filtrirten Lösung wird genau in der gleichen Weise wie die der Phosphorsäure in Thomasschlacken nach der Citratmethode ausgeführt. 50 Kubikcentim. des Filtrates werden mit 50 Kubikcentim. ammoniakalischer Citronensäurelösung (Märker'sche Mischung) und 20 Kubikcentim. Magnesiamixtur versetzt und das Ausfallen des Niederschlages durch Rühren mit dem Glasstabe oder der Federfahne beschleunigt. Nach 2- bis 3stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt

1) Répert. pharm. 49 S. 153.
2) Rec. trav. chim. 12 S. 1.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 112; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 467.
4) Journ. der russ. chem. Gesellsch. 1893 S. 31.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 74 u. 148.

und wie gewöhnlich behandelt. Da der Niederschlag, vor allem bei längerem Stehen, etwas Quecksilber enthalten kann, so empfiehlt es sich, denselben zuletzt noch 2 bis 3 Minuten auf dem Gebläse zu glühen, um auch die letzten Spuren des Quecksilbers zu verjagen.

Salpeterdüngung. P. Hellström[1]) widerlegt die Behauptung von P. Wagner, dass Salpeterdüngung den Stickstoffgehalt des Bodens erschöpft.

Chemie im Dienste des Pflanzenbaues bespricht R. Jones[2]). — A. Frank[3]) gibt dazu geschichtliche Bemerkungen über die Verwendung von Kalisalzen in der Landwirthschaft.

Düngemitteluntersuchung. Von der Hauptversammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen wurde auf Vorschlag von M. Maercker[4]) die indirecte Methode der Stickstoffbestimmung in Chilisalpeter verworfen und einstimmig beschlossen: Die directe G. Kühn'sche Methode der Bestimmung des Stickstoffes in Chilisalpeter, wie dieselbe vom Düngerausschuss geprüft und bewährt gefunden ist, wird vom 1. Juni 1893 ab verbindlich für die Verbandsmitglieder eingeführt. (Vgl. S. 422.) — Für die Untersuchung von Thomasphosphat wird das Aufschliessverfahren mit Schwefelsäure beibehalten.

Methoden zur Untersuchung von Düngemitteln, angenommen von den landwirthschaftlichen Versuchsstationen der Vereinigten Staaten in der Sitzung vom 25. bis 27. Aug. 1892 in Washington nach Bruno Terne. — 1. Bestimmung von Kalium. Die Methode von Lindo-Gladding hat sich als zuverlässig gezeigt. Der Zusatz von Chlornatrium hat sich hierbei als vollkommen überflüssig erwiesen. Die häufig vorkommenden Differenzen in Analysen sind deshalb nur der Schwierigkeit einer wirklich gleichmässigen Mischung der kalihaltigen Düngemittel zuzuschreiben.

2. Bestimmung von Stickstoff. Als officielle Methoden sind angenommen: a) Die Kupferoxydmethode; b) Kjeldahl's Methode bei salpetersäurefreien Substanzen; c) Kjeldahl-Scovell's Methode für salpetersäurehaltige Substanzen (Zusatz von Salicylsäure); d) Ruffle's Methode, ebenfalls für salpetersäurehaltige Substanzen; e) Natronkalkmethode. Die Differenz darf bei geringhaltigen Düngemitteln mehr 0,1 Proc., bei hochgradigen mehr 0,5 Proc. Stickstoff betragen. (Bezeichnend ist, dass der Berichterstatter über die Art und Weise klagen muss, wie das Ammoniak in einzelnen Fällen aufgefangen und bestimmt wird. Nach ihm wird immer noch in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand gewogen.)

3. Bestimmung von Phosphorsäure. Hier wie zu den Bestimmungen von 1. und 2. waren verschiedene Proben unter den La-

1) Landw. Versuchsstat. 43 S. 127.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 28.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 325.
4) Landw. Versuchsstat. 42 S. 129.

boratorien vertheilt worden. Aber so gut die Analysenzahlen bei 1. und 2. miteinander stimmen, so schlecht stimmen sie bei der Bestimmung von Phosphorsäure, besonders der citratlöslichen. Hier ergaben sich Differenzen von 2,77 Proc. bei einem hochgradigen Eisen-Aluminium-Phosphat, von 2,55 bei einer gewöhnlichen Düngemittelmischung, 5,48 Proc. bei einem Knochenmehlsuperphosphat und 5,02 bei einem Thomasmehl. Berichterstatter findet die Ursache dieser Erscheinung nur in wenig genauer Arbeit und Nichtbefolgen der gegebenen Vorschriften. Nach ihm bringt eine Veränderung der Reaction der Citratlösung, sei es eine alkalische, oder eine sauere, nur unbedeutende Veränderung der Analysenzahlen hervor, vorausgesetzt die genaue Innehaltung sonstiger Bedingungen. Mit der Bestimmung der Phosphorsäure wurde die Bestimmung der Feuchtigkeit verbunden. Hierbei sind ganz unglaubliche Zahlen zu Tage getreten. Es ergaben sich Differenzen von 10,30 Proc., 10,73 Proc. und 8,63 Proc. bei den drei ersten der oben genannten Düngemittel. Zu bemerken ist, dass bei diesen Untersuchungen 22 Chemiker betheiligt waren.

Sulfocyanide im Ammonsulfat wirken nach P. L. Jumeau[1]) sehr schädlich auf den Pflanzenwuchs. Er fand in einem für Düngzwecke bestimmten schwefelsauren Ammonium 9,4 Proc. Rhodanammonium.

Um die Beschädigung von Pflanzen durch die aus Superphosphatfabriken entweichende Fluorwasserstoffsäure nachzuweisen, werden nach A. Schumacher[2]) 25 Grm. der zu untersuchenden Pflanzen zerkleinert und getrocknet, mit 5 bis 7 Grm. Natriumkaliumcarbonat und Wasser in einer Nickelschale angefeuchtet und zur Trockene gebracht, in einer Platinschale verkohlt, mit heissem Wasser ausgelaugt, filtrirt, der Rückstand getrocknet und verascht, das Filtrat eingedampft. Asche und Salzmasse werden mit weiteren 5 bis 7 Grm. Natriumkaliumcarbonat ausgetrocknet und bei nicht zu starker Hitze geschmolzen. Die mit Wasser ausgekochte Schmelze wird mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, unter Zusatz von Schaffgot'scher Lösung eingedampft, dadurch Kieselsäure abgeschieden, welche 2 Mal filtrirt und ausgewaschen wird. Aus den vereinigten und eingedampften Flüssigkeiten wird nach Verjagung des kohlensauren Ammoniums der Rest der Kieselsäure durch Zinkoxydammoniak und Filtrirung abgeschieden. Dann wird mit neutraler Chlorcalciumlösung ausgefällt, die Kohlensäure durch Erhitzen vertrieben. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, dann mit Essigsäure bis zum Verschwinden des Geruches nach letzterer eingedampft, mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, ausgewaschen. Dieser Rückstand wird getrocknet und geglüht, in einem Platintiegel mit Schwefelsäure im Ueberschusse übergossen. Der Platintiegel ist mit einer gewogenen Glasplatte bedeckt und wird einige Stunden erhitzt. Die erkaltete und gereinigte Glasplatte wird über

---

1) Journ. de pharm. et de chim. 27 S. 190.
2) Reuss: Rauchbeschädigung (Goslar 1893) S. 18.

Schwefelsäure getrocknet gewogen. Die durch Substanzverlust nachgewiesene Aetzung wird so auf Fluor verrechnet, dass auf 2 Th. Glasverlust 5 Th. Fluor angenommen wurden, welches Verhältniss durch Versuche mit reinem Fluorcalcium ermittelt war. (Dabei ist doch die Zusammensetzung des Glases von Einfluss, so dass diese Bestimmung nicht genau sein wird.)

## Calcium-, Baryum-, Magnesiumverbindungen.

Die Reinigung von kohlensaurem Kalk geschieht nach C. Braconier (D. R. P. Nr. 70 511) dadurch, dass kohlensauren Kalk enthaltendes Rohmaterial mit einer Lösung eines Ammoniaksalzes unter Druck erwärmt wird, wodurch sich lösliches Kalksalz bildet und Ammoniumcarbonat entweicht, welches nach seiner Verdichtung zum Ausfällen des Kalkes als Carbonat verwendet wird (vgl. S. 442).

Baryum- und Strontiumhydrat will H. Taquet (D. R. P. Nr. 71 783) mittels Elektrolyse herstellen. Als lösliche Anode soll Eisen genommen werden, das gebildete Eisenchlorid dient zur Umsetzung von rohem Schwefelbaryum zu Chlorbaryum, welches wieder zur Elektrolyse geht. Für Pferdekr. und Stunde sollen 2 Kilogrm. Baryt gewonnen werden, mit welchem reines Aetzkali aus Sulfat hergestellt werden soll (?).

Die Herstellung von Chlorbaryum wird beschrieben [1]. 240 bis 250 Kilogrm. fein gemahlener Schwerspath mit 93 bis 95 Proc. $BaSO_4$, 160 bis 170 Kilogrm. Chlorcalcium mit 70 bis 75 Proc. $CaCl_2$ und 85 bis 90 Kilogrm. Staubkohle werden einzeln gewogen und vor dem Schmelzofen so innig wie möglich gemischt. Der Ofen hat 2 seitliche Einwurf- bez. Ausziehthüren, durch deren hintere die frische Mischung eingetragen wird, während dieselbe, nachdem sie 2 Stunden in dem hinteren Theile des Ofens gelegen hat, mittels langer, eiserner Meissel in die vordere Abtheilung des Schmelzofens geschafft wird, wo man sie mittels geeigneter Schaufeln oft und tüchtig umrührt, um die Reaction thunlichst zu beschleunigen und vollständig zu machen. Die Reaction verläuft nach Gleichung:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO \text{ und } BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS.$$

Man rechnet, dass eine Post in 2 Stunden fertig sein soll. Dies macht 5 Posten in der Schicht, während die übrigen 2 Stunden durch Einfüllen der Posten, Ziehen der fertigen Schmelzen u. dgl. in Anspruch genommen werden. — Statt geschmolzenen Chlorcalciums verwendet man auch zuweilen die Mutterlaugen der Fabrikation von Kaliumchlorat. Diese Laugen, welche in der Regel 40° B. zeigen und deren Gehalt an Chlorcalcium bekannt ist, werden in einem eisernen Messkasten abgemessen und sodann vor dem Schmelzofen in einer eisernen Pfanne mit Schwerspath und Kohle zu einem dicken Brei angerührt, den man in die hintere Ab-

1) Chemztg. 1893 S. 1848.

theilung des Ofens einträgt. Durch das in diesem Brei noch vorhandene Wasser wird viel Wärme absorbirt, so dass meist statt 5 wohl nur 4 Schmelzen in der Schicht hergestellt werden können. Auch kann man in diesem Falle stets nur eine Post in dem Ofen haben, da sich die Masse schon beim Eintragen auf die ganze Herdsohle vertheilt. — Ist eine Schmelze beendigt, so zieht man sie mittels Zieheisen in eiserne Kasten und führt sie nach dem Erkalten zur Laugerei. Die Schmelzen sind fast schwarz und zeigen einen grauen Bruch. Die besten Kennzeichen einer gut gerathenen Schmelze sind folgende: $\alpha$) Der Bruch muss eine mittelgraue Farbe zeigen, und es darf nicht alle Kohle verbrannt sein. Findet sich keine unverbrannte Kohle in der Schmelze, so darf dies als ein sicheres Zeichen gelten, dass die Reaction keine vollständige war. — $\beta$) Der Bruch muss bis zum Rande eine gleichmässige Structur zeigen. Ist der Rand der Schmelze nicht porös, sondern speckig, so kann man mit Bestimmtheit darauf rechnen, dass sich die Schmelzen schwer auslaugen. — $\gamma$) Der Bruch darf nicht fleckig sein, da solche Flecken von unzersetztem Schwerspath herrühren und also einen directen Fabrikationsverlust bedeuten. — Eine im Schmelzofen richtig behandelte und genügend oft durchgearbeitete Schmelze ist stets hochprocentig und laugt sich in der Laugerei leicht und rasch aus. Eine gute Schmelze soll haben: 59 bis 60 Proc. $BaCl_2$ und 0,05 bis 0,1 Proc. S. — Dann wird ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht.

Die Herstellung von kohlensaurer Magnesia geschah nach K. W. Jurisch[1]) in einer Fabrik in folgender Weise: Dolomit wurde stark gebrannt, dann mit Wasser gelöscht und mit Kohlensäure behandelt. Zuerst wurde die Milch ohne künstlich gesteigerten Druck mit Kohlensäure in aufrecht stehenden Cylindern gesättigt, welche so mit einander verbunden waren, dass der Kohlensäurestrom, welcher die Flüssigkeit des ersten Cylinders durchstrichen hatte, auch noch durch die Flüssigkeit im zweiten Cylinder hindurch gehen musste, um dann in die Atmosphäre zu entweichen. Darauf erst gelangte die Flüssigkeit in die liegenden Cylinder mit Rührwerk, in welchen sie unter einem Ueberdruck von 3 Atm. mit Kohlensäure übersättigt wurde, um Magnesiumbicarbonat in Lösung zu bringen. Als Kohlensäurequelle diente Kalkofengas mit durchschnittlich nur 25 Vol.-Proc. $CO_2$. Man rechnete, dass ein Kalkofen, welcher in 24 Stunden 5000 Kilogrm. gebrannten Kalk erzeugte, in derselben Zeit 22000 Kubikm. 25proc. Kohlensäuregas lieferte. Das Gelingen hing davon ab, dass man die als richtig erkannten Sättigungsverhältnisse möglichst genau innehielt. Zur Beurtheilung derselben diente eine Normal-Schwefelsäurelösung, von welcher 100 Kubikcentim. genau 5 Grm. $MgCO_3$ oder 6,309 $Na_2CO_3$ sättigen. — Die Sättigung der Dolomitmilch mit Kohlensäure ging in folgender Weise vor sich: Zuerst wurde das in Lösung befindliche CaO mit $CO_2$ ausgefällt, wofür neues CaO in Lösung ging. Solange reagirte die filtrirte

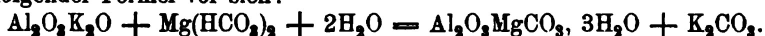
1) Chem. Industrie 1893 S. 370.

Flüssigkeit alkalisch durch Kalk. Dann trat ein Punkt ein, in welchem alles vorhandene CaO als $CaCO_3$ ausgefällt war; die filtrirte Flüssigkeit reagirte neutral. Endlich ging bei weiterer Einwirkung der Kohlensäure etwas MgO in Lösung als Magnesiumbicarbonat. Diese Lösung durfte nur soweit getrieben werden, bis 50 Kubikcentim. der abfiltrirten Flüssigkeit 7 Kubikcentim. der oben genannten Normalsäure erforderten. Die Probe geschah in einer Porzellanschale mit Lakmus als Indicator in der Siedehitze; doch hätte man auch Methylorange bei gewöhnlicher Temperatur benutzen können. Lässt man die Kohlensäure noch länger einwirken, so fällt die Magnesia wieder aus. Bei dieser Arbeit in zwei hinter einander geschalteten Cylindern von etwa 4 Meter Höhe und 1,5 Meter Durchmesser erreichte man eine Ausnützung von 40 bis 50 Proc. der angewendeten Kohlensäure. Da aber hierbei durch Ueberschäumen häufig Betriebsstörungen eintraten, so ging man mit der Absicht um, immer blos mit einem Cylinder zu arbeiten, und sich mit einer Ausnützung von 25 Proc. der Kohlensäure zufrieden zu geben. — Sobald 50 Kubikcentim. der abfiltrirten Flüssigkeit 7 Kubikcentim. Normalschwefelsäure sättigten, wurde die ganze Flüssigkeit in liegende Druckcylinder mit Rührwerk abgelassen. Es waren zwei solcher Cylinder von je etwa 3 Meter Länge und 1,5 Meter Durchmesser vorhanden. Hierin wurde die Behandlung mit Kohlensäure unter einem Druck von 3 Atm. Ueberdruck fortgesetzt, bis nach etwa 2 Stunden 50 Kubikcentim. der filtrirten Probe 17 Kubikcentim. Normalsäure erforderten. Der Inhalt wurde dann in hochstehende Behälter gedrückt. Die geklärte Lösung von Magnesiumbicarbonat, von welcher 50 Kubikcentim. 17 Kubikcentim. Normalschwefelsäure (1 Kubikcentim. = 0,05 Grm. $MgCO_3$) sättigten, wurde in einem stehenden Cylinder durch Dampf zum Kochen erhitzt. Die dabei entweichende Kohlensäure wurde mit dem Wasserdampf zusammen in einen Gasometerapparat geleitet, dessen sich hebende Glocke durch Wasser abgesperrt war. Diese Kohlensäure ging wieder in den Process zurück zur nächsten Carbonisation. — Die Brühe mit der gefällten kohlensauren Magnesia stellte eine ganz dünne Milch dar, welche sich leicht absetzte und sich sehr gut filtriren liess. Man liess sie in ein Druckfass ab und trieb sie von hier aus mit einem Druck von höchstens 0,5 Atm. Ueberdruck durch eine Filterpresse. Die getrocknete Magnesia hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Magnesiumcarbonat . . . . | 90,300 |
| Calciumcarbonat . . . . . | 0,714 |
| Thonerde und Eisenoxyd . . | 0,300 |
| Schwefelsäure ($SO_3$) . . . . | 0,090 |
| Chlor . . . . . . . . . | Spur |
| Wasser durch Differenz . . | 8,596 |

Kohlensaures Magnesiumaluminat, $Al_2H_6O_6 . MgCO_3$ erhält man nach F. Löwig (D. R. P. Nr. 70175) durch langsames Hinzufügen von Magnesiumbicarbonat in eine Lösung von Alkalialuminat oder umgekehrt, oder durch Zufliessenlassen einer Alkalialuminatlösung

in eine Milch von gebrannter Magnesia oder Magnesiumcarbonat unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure oder umgekehrt. Es dient zur Herstellung von Beizen. Das kohlensaure Alkalialuminat findet in der Technik infolge seiner leichten Löslichkeit in Essigsäure Anwendung zur Darstellung von Beizen in der Färberei und Druckerei. Hierbei wird in den meisten Fällen noch essigsaure Magnesia zugegeben. Das kohlensaure Alkalialuminat, entsprechend der Formel: $Al_2O_3, K_2O, 2CO_2 + 5H_2O$ bedarf zu seiner Lösung in Essigsäure auf 1 Aeq. dieser Verbindung 3 Aeq. Essigsäure, wobei sich eine Mischung von essigsaurem Natron mit essigsaurer Thonerde bildet. Eine ähnliche Verbindung der Thonerde mit Kohlensäure und Magnesia erhält man durch Zugiessen von Alkalialuminat in eine Lösung von Magnesiumbicarbonat oder umgekehrt, wobei sich kohlensaures Magnesiumaluminat ausscheidet und einfach kohlensaures Alkali in Lösung bleibt. Diese Zersetzung geht nach folgender Formel vor sich:



$$Al_2O_3K_2O + Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O = Al_2O_3MgCO_3, 3H_2O + K_2CO_3.$$

Hat man nicht fertiges Magnesiumbicarbonat, so kann man sich auch einer Milch von Magnesia oder Magnesiumcarbonat bedienen, die man mit dem Alkalialuminat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zusammenbringt. Die Beendigung der Reaction lässt sich leicht feststellen, indem man eine dem Fällgefäss entnommene Probe abfiltrirt und sich durch Zusatz einiger Tropfen der zufliessenden Flüssigkeit (Alkalialuminat oder Magnesiumbicarbonat) überzeugt, ob noch ein Niederschlag entsteht oder nicht, wobei darauf zu achten ist, dass schliesslich ein kleiner Ueberschuss von Magnesiumcarbonat vorhanden ist. Der entstandene Niederschlag wird von der Lösung getrennt, am besten durch Filterpresse, in dieser gewaschen und dann bei 70 bis 80° getrocknet, wobei er als weisse hornartige Masse erscheint, die in Wasser unlöslich, in Säuren dagegen unter Entwickelung von Kohlensäure löslich ist. Die Lösung von einfach kohlensaurem Alkali wird zweckmässig in die Fabrikation des Alkalialuminats zurückgenommen, nachdem der Ueberschuss von Magnesiumcarbonat durch Erhitzen abgeschieden und abfiltrirt worden ist; dieses kann ebenfalls wieder zur Darstellung von Magnesiumbicarbonat verwendet werden.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium bespricht Ph. L. Browning[1]), sowie K. P. Mc. Elroy und Bigelow[2]).

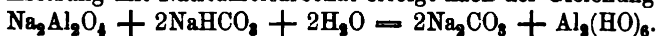
## Aluminiumverbindungen, Ultramarin.

Zur Darstellung reiner Thonerde aus Bauxit wird nach J. A. Bradburn und J. D. Pennock (D. R. P. Nr. 67504) gemahlener Bauxit mit einer Aetznatronlösung behandelt, die ungefähr

1) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 343 u. 627; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 150 u. 200.

2) Journ. Anal. Chem. 1892 S. 266; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 200.

150 Grm. $Na_2O$ im Liter enthält; unter gleichzeitiger Erwärmung wird die Masse ungefähr 5 Stunden in einem Digestor durch Umrühren in solcher Bewegung gehalten, dass sich keine Klumpen bilden und alle Theile mit der Lösung in Bewegung kommen. Der Inhalt des Digestors wird dann filtrirt, der Rückstand wird von dem Filter genommen, mit Soda ungefähr in dem Verhältniss von $2^1/_2$ bis 3 Th. Soda auf 2 Th. vorhandener Thonerde gemischt. Diese Mischung wird ungefähr 5 Stunden lang auf Rothglut erhitzt, dann in einen Behälter gebracht und mit der aus dem Digestor abfiltrirten Lösung ausgelaugt. Die Flüssigkeit nimmt hier eine trübe, rothe Färbung an, welche von der Einwirkung der alkalischen Lauge auf das Ferrioxyd des Minerals herrührt. Dieses wird nämlich in einen Zustand so feiner Zertheilung ausgeschieden, dass es suspendirt bleibt und selbst durch ein Filter oder eine Filterpresse mit durchgeht; auch wenn die Flüssigkeit mehrere Tage steht, setzt sich das suspendirte Ferrioxyd nicht. Die Klärung der Flüssigkeit wird durch gefälltes Aluminiumhydrat bewirkt, welches das Ferrioxyd mit niederreisst, und wird zu dem Zwecke ein bekanntes Fällungsmittel des Aluminiumhydrates, z. B. Kohlensäure oder Kalkmilch, so lange zugesetzt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydrat beginnt, die Flüssigkeit wolkig zu machen; dann wird abfiltrirt und so die eisenfreie Lösung erhalten. Dann wird aus der abfiltrirten Lösung alle übrige Thonerde durch Natriumbicarbonat unter Erhitzung und Umrühren ausgefällt, durch Filtriren von der Lösung geschieden und mit Wasser gewaschen. Die Umsetzung mit Natriumbicarbonat erfolgt nach der Gleichung:



$$Na_2Al_2O_4 + 2NaHCO_3 + 2H_2O = 2Na_2CO_3 + Al_2(HO)_6.$$

Der aus der alkalischen Lösung gefällten Thonerde haften noch 2 bis 10 Proc. Aetznatron an, das nur durch lange fortgesetztes Waschen entfernt werden könnte. Man wäscht daher nur eine Zeit lang aus und erhitzt die Thonerde dann mit einer Salmiaklösung, welche das Aetznatron in Kochsalz verwandelt, ohne die Thonerde selbst zu beeinflussen; Kochsalz kann leicht ausgewaschen werden.

Gewinnung von kieselsäurefreier Thonerde nach Kunheim & Co. (D. R. P. Nr. 68394). Die technische Gewinnung der Thonerde wird in Allgemeinen in der Weise bewirkt, dass man aus Bauxit zunächst ein Aluminat der Alkalien oder alkalischen Erden erzeugt und dieses Aluminat alsdann auf Thonerde verarbeitet. Die so dargestellte Thonerde enthält aber immer derartige Mengen Kieselsäure (auf 100 Th. $Al_2O_3$ etwa 1 bis 3 Th. $SiO_2$), dass sie zur Aluminiumfabrikation wenig geeignet ist. Das neue Verfahren beruht nun darin, dass der gewöhnlichen, vornehmlich mit Alkalien oder Erdalkalien, so mit Soda, Aetznatron, Baryt als aluminatbildendem Material hergestellten Bauxitschmelze ein Zusatz von Phosphorsäure gegeben und die Phosphorsäure im weiteren Verlauf des Verfahrens wieder ausgefällt wird. Dieser Zusatz von Phosphorsäure, welche für diesen Zweck in freiem oder gebundenem Zustand verwendbar ist, kann in gebundenem Zustand sowohl in Gestalt von Alkaliphosphat gemacht werden, als auch durch

irgend ein anderes Phosphat, welches durch Soda in Natriumphosphat umgesetzt wird. So kann man 1 Aeq. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ im Bauxit mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron ($Al_2O_3$ im geringen Ueberschuss) verschmelzen unter Zusatz von Natriumphosphat oder einem Phosphat, welches die oben erwähnte Eigenschaft hat. Dabei richtet sich die Menge des zuzusetzenden Phosphats nach der Menge Kieselsäure, welche ohne weiteren Zusatz bei dem betreffenden Schmelzverfahren in die Aluminatlaugen überzugehen pflegt. Es wurde hierbei für praktisch befunden, auf 1 Aeq. der ohne Zusatz von Phosphorsäure bez. Phosphat in die Laugen übergehenden Kieselsäure, deren Menge durch einen Versuch festgestellt werden kann, 1,5 Aeq. Phosphorsäure zu verwenden. Unter dem Einfluss der Phosphorsäure enthalten dann die Aluminatlaugen meist nur geringe Mengen Kieselsäure, wohl aber fast die gesammte Menge der Phosphorsäure, welche nun durch geeignete Fällungsmittel, so durch Erdalkalien, wie Aetzkalk, quantitativ ausgefällt wird. Dabei werden zugleich neben wenig Thonerdekalk diejenigen Mengen Kieselsäure, welche noch in den Aluminatlaugen verblieben sind, fast quantitativ mitgefällt; ja dieser letztere Vorgang kann sogar dazu dienen, um beliebig gewonnene kieselsäurehaltige Aluminatlaugen durch Zugabe von löslichem Phosphat in geeigneter Menge und durch weitere Behandlung in vorgeschriebener Weise von ihrem Gehalt an Kieselsäure fast vollkommen zu befreien. Aus den durch Filtration von dem Phosphatniederschlag getrennten Laugen wird schliesslich die Thonerde auf gewöhnliche Weise durch Ausfällen mittels Kohlensäure abgeschieden.

Alkalialuminat erhält man nach P. L. Hulin (D. R. P. Nr. 71407) durch Lösen von Bauxit in Alkalien und Reinigen der Lösung mit Baryt. Wird die Aluminatlauge solange unter Umrühren und Erwärmen mit Barytlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt die Kieselsäure, Phosphorsäure, Titansäure, Chrom, Eisenoxyd u. dgl. aus.

Zerlegung von Alkalialuminat. Nach A. Ditte[1]) entsteht beim Eintröpfeln von Kaliumcarbonatlösung in Alkalialuminatlösung vorübergehende Trübung, dann ein Niederschlag von $Al_2O_3 . (K_2O)_3 (CO_2)_5$. Wirkt Kohlensäure auf die Oberfläche einer Lösung, welche Kaliumaluminat und einen geringen Ueberschuss von Alkali enthält, so entsteht so lange kein Doppelcarbonat, als die Wirkung des gebildeten Kaliumcarbonats von dem noch freien Alkali ausgeglichen wird; tritt noch mehr Kohlensäure zu, so verschwindet das freie Alkali in den oberen Schichten allmählich und das Aluminat kann nicht mehr bestehen, obgleich noch hinreichend Alkali, um die Bildung des kohlensauren Doppelsalzes zu verhindern, vorhanden sein kann; jetzt wird etwas Aluminat durch das Wasser zersetzt und die frei gewordene Thonerde scheidet sich als $Al_2O_3 . 3H_2O$ in Krystallen aus; das Gleichgewicht ist nun gestört, das Aluminat zerfällt mehr oder weniger schnell. Zur Herstellung von Thonerde

1) Compt. rend. 116 S. 386 u. 509.

empfiehlt Ditte daher, aus Bauxit und Natron hergestellte Aluminatlösung mit etwas krystallisirtem Thonerdehydrat zu versetzen; das Thonerdehydrat fällt in einigen Stunden fast völlig aus.

Kryolitverarbeitung in der Eresund'schen Fabrik in Kopenhagen wird beschrieben[1]). Der Kryolit wird gemahlen, mit etwa 1,5 Th. Kreide gemengt und in Posten von 1000 Kilo in den Glühofen gebracht. Man steigert die Temperatur bis an Rothglühhitze, wobei der Inhalt des Ofens häufig umgerührt wird, damit derselbe porös bleibt. Um die Hitze durch die ganze Schicht gleichmässig durchdringen zu lassen, ist der Ofen mit zwei Heizabtheilungen versehen, die eine über dem Ofenherde und die zweite unter demselben an entgegengesetzten Seiten. Die Abtheilungen sind mit feuerbeständigen Ziegeln belegt, aus welchen der ganze Ofenherd besteht. Die Flamme der unteren Abtheilung, welche unter dem Herde durchgeht, vereinigt sich mit der Flamme der zweiten Abtheilung und beide vertheilen sich dann um den Ofen herum. Ueber dem Herde ist ein Gewölbe vorhanden, über welchem eine Pfanne aus Schmiedeisen liegt. Die Hitze geht aus dem Zwischenraume vom Herde und dem Gewölbe durch einen Kanal zwischen dem Gewölbe und der Pfanne bis zum Schornstein. Der Ofenherd ist 5 Meter lang und 2,75 Meter breit. In jedem Ofen kann man bis 8000 Kilogrm. des Gemisches während 24 Stunden ausglühen, wobei jeder Satz 2 Stunden geglüht wird. Es werden dafür 1000 Kilogrm. Steinkohlen täglich verbraucht und sind Tag und Nacht zwei Arbeiter dabei beschäftigt. — Das Ausziehen der Masse aus den Oefen geschieht mittels langer Kratzeisen und wird sie in Karren zu den Auslaugeapparaten geführt. Nachdem man verschiedene Arten von Auslaugemethoden geprüft hatte, verwendet man in Eresund einen eisernen, stehenden Cylinder, 2,5 Meter hoch und 1,6 Meter im Durchmesser. Der obere Theil des Cylinders ist offen; 15 Centim. über dem Boden ist derselbe mit einem Siebboden versehen, über welchem eine Oeffnung zum Ausladen mit einem Thürchen sich befindet. Die zum Auslaugen bestimmte Masse wird von oben in den Cylinder gebracht. Wenn derselbe voll ist, so fängt man das Auslaugen an, zuerst mit einer schwachen Lauge, die man früher bekommen hat, und setzt die Arbeit fort, bis die Lauge eine Concentration von 32 bis 33° B. erreicht hat. Die arme Lauge wird auf das nächste Mal aufgehoben. Auf dem Boden des Auslaugeapparates bleiben Fluorcalcium und Beimengungen, in die Lösung geht ein Gemisch von Natriumaluminat über, wobei das quantitative Verhältniss unter ihnen etwa 1:2 ist. Drei solche Auslaugeapparate sind zum Verarbeiten von 3600 Kilogrm. Kryolit in 24 Stunden hinreichend. — Das Sättigen der Lösung mit Kohlensäure zum Verwandeln des Natriumaluminates in Soda und Thonerdehydrat wird in einem anderen Gebäude der Fabrik ausgeführt. Mittels Pumpen wird die Lösung dahin aus den Auslaugeapparaten herbeigeschafft, zuerst

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893 S. 69. — Fabriken wurden gegründet in Eresund (1857), in Goldschmieden, Schlesien, in Warschau (1866) und Natrona in Pensylvanien. Jetzt soll die in Eresund die einzige sein (vgl. jedoch S. 397).

in einem besonderen Reservoir erwärmt und nachher einem Kessel zum Sättigen mit Kohlensäure übergeben. Der dazu dienende eiserne, wagrechte Kessel ist mit einem Apparate zum Hereinführen der Kohlensäure versehen. Die letztere wird entweder durch Verbrennen von Koks in einem Glühofen dargestellt oder man benutzt dazu die Rauchgase der Glühöfen, welche sehr reich an Kohlensäure sind, die aus der verbrennenden Kohle, sowie aus der glühenden Kreide sich entwickelt. Man saugt die Kohlensäure aus den Oefen und leitet sie durch einen Waschthurm, welcher mit befeuchtetem Koks gefüllt ist. Die auf solche Weise gereinigte Kohlensäure wird in den Kessel abgeführt; täglich werden zwei Operationen ausgeführt. Der Inhalt des Kessels wird dann in einen in der Erde befindlichen Behälter ausgegossen. Man lässt das Thonerdehydrat sich absetzen und pumpt die Sodalösung von 30° B. in die Eindampfungspfannen über, wo die Concentration bis zu 32° B. gebracht wird. Endlich geht die Lösung aus den Pfannen zum Auskrystallisiren der Soda in gusseiserne Schalen. Die Dauer des Krystallisirens ist im Sommer 1 Monat, im Winter blos 8 bis 10 Tage. Durch wiederholtes Krystallisiren wird aus der Mutterlauge noch Soda gewonnen. — Das Thonerdehydrat wird ausgewaschen und in Filterpressen gepresst, wobei man sie aber nicht vollständig von Soda befreien kann; die Analyse des gewonnenen Thonerdehydrates zeigt 40 Proc. Thonerde, 2 Proc. Soda und 58 Proc. Wasser. Bei der Anwendung von 2000 Tonnen Rohstoff (von welchem 85 bis 90 Proc. aus reinem Kryolit bestehen) erreicht die Fabrikation der krystallisirten Soda bis 3500 Tonnen, die des Thonerdehydrates 300 Tonnen. — Zur Herstellung von Alaun wird das Thonerdehydrat mit 40 Proc. Thonerde mit Schwefelsäure von 58° B. gemengt. Das Produkt nach dem Abkühlen ist fest wie Glas und sehr porös; es enthält 18 Proc. Thonerde, was 60 Proc. Thonerdesulfat entspricht. Man vermeidet dabei jeden Ueberschuss der Säure; bei zu grossen Mengen von Säure lässt sich das Produkt nicht pulvern. Das Eresundsche Produkt ist noch etwas basisch; das Verhältniss zwischen der Basis und der Säure ist 1:2,85 bis 1:2,90, während die normale Verbindung ein Verhältniss 1:3 erfordert. — Das Fluorcalcium dient bei der Darstellung von grünen Flaschen; es wird auf der Eresund'schen Fabrik feucht mit 20 Proc. Wasser verkauft (trocken kann es nicht verkauft werden, da es stark stäubt). Bei 100° getrocknet, enthält es 63 Proc. Fluorcalcium, 2,5 Proc. Soda und etwas Thonerde. Das Fluorcalcium erleichtert das Schmelzen, verstärkt das Glas und ertheilt ihm Glanz. Worin diese Wirkung desselben besteht, ist schwer zu erklären. Bei der Anwendung von 9 Proc. Fluorcalcium hat die Analyse ergeben, dass 1,7 Proc. Fluor in der Masse nach dem Schmelzen geblieben ist und 1 Proc. sich verflüchtigte. Fayence und Eisen bekommen durch Fluorcalcium eine sehr schöne bläuliche Emaille. — Die Fabrik Eresund hatte eine Filialabtheilung in Moskau (1876/77); aber durch die hohen Zölle wurde die Gesellschaft gezwungen, diese Abtheilung zu schliessen.

Die Darstellung von Thonerde geschieht nach J. Heibling (D. R. P. Nr. 70 549) dadurch, dass man die Lauge, welche beim Auslaugen der durch Erhitzen von Thon mit Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat erhaltenen Masse entsteht, nach dem Ausfällen der Thonerde mittels des beim Erhitzen gewonnenen Ammoniaks und nach geeigneter Concentration gemischt mit Thon von Neuem in den Process einführt. Zur Ausführung des Verfahrens mischt man Thon von bekanntem Gehalt an reiner Thonerde in Form einer Paste innig mit Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat in solchem Verhältniss, dass auf 1 Mol. reiner Thonerde 3 Mol. Ammoniumsulfat und 1 Mol. Kaliumsulfat kommen. Hierauf wird das Ganze zunächst gehörig durch einander geknetet und dann durch eine Ziegelformmaschine gehen gelassen, welche die Masse in Gestalt von hohlen Ziegeln liefert. Alsdann werden die Ziegel entweder in einem Behälter von getheertem Eisenblech über einander geschichtet und auf einem kleinen, auf Schienen laufenden Wagen oder auch direct auf dem Wagen aufgeschichtet, in den Brennofen gefahren. Dann wird 2 bis 4 Stunden lang auf 275 bis 300° erhitzt; das entweichende Ammoniak wird in geeigneter Weise gewonnen, aus dem Rückstande wird der gebildete Alaun ausgelaugt.

Krystalle oder krystallinische Massen aus Thonerde erhält man nach J. Morris (D. R. P. Nr. 69 030) durch Glühen von Thonerde mit Kohle im Kohlensäurestrom. Eine verdünnte Lösung von Chloraluminium wird mit soviel Holzkohle oder Kienruss gemischt, dass nach dem Abdampfen und Formen zu Kugeln oder Ziegeln auf 1 Th. Thonerde etwa 1,3 Th. Kohlenstoff kommt. Diese Stücke werden in Retorten unter Einleiten von Kohlensäure 50 bis 500 Stunden lang auf mässiger Rothglühhitze erhalten, die gegen Ende etwas erhöht wird. Die so erhaltenen Krystalle sollen als Edelsteine, die krystallinischen Massen zum Schleifen und Poliren verwendet werden. Um gefärbte Stücke zu erhalten, setzt man beim Abdampfen der Chloraluminiumlösung Chromlösung o. dgl. zu.

Ultramarinfabrikation besprach Jordan[1]) ausführlich in einem Vortrage.

## Chromverbindungen.

Um Chromoxyd als besonders zartes und für Chromoxyd en pâte geeignetes Pulver zu erhalten, werden nach H. Schäffer[2]) 250 Grm. Natriumbichromat fein gepulvert, mit 50 Grm. Glycerin gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt, wobei es sich zu einem dicken Syrup löst. Die Masse wird nun angezündet und verbrennt leicht unter Zurücklassung eines voluminösen Rückstandes. Derselbe wird mit warmem Wasser gut ausgewaschen und geglüht. Man erhält ein schön olivgrünes,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 685.
2) Monit. scient. 1893 S. 97.

sehr zartes Pulver, welches für Porzellanmalerei, Druck, Oelfarben u. dgl. Verwendung finden soll.

Technologie der Alkalidichromate. Nach C. Häussermann[1]) wird zur Herstellung von Natriumdichromat wesentlich türkischer bez. kleinasiatischer Chromeisenstein verwendet; über Smyrna bezogenes Chromerz enthielt:

| | |
|---|---|
| $Cr_2O_3$ . . . . | 51,20 Proc. |
| $Al_2O_3$ . . . . | 12,80 |
| $Fe_2O_3$ . . . . | 1,45 |
| FeO . . . . . | 13,32 |
| MgO . . . . . | 12.55 |
| CaO . . . . . | 3,15 |
| $SiO_2$ . . . . . | 4,95 |
| $CO_2$ . . . . . | 0,20 |

Chromeisenstein wird unter Zusatz von Kalk und Soda geröstet, worauf man die Masse auslaugt und das neutrale Chromat durch Schwefelsäure in Dichromat überführt. Wichtig ist die feine Mahlung der Rohstoffe, für welche die Kugelmühle von Grusonwerk zu empfehlen ist. Die dann gut gemischten Stoffe werden dann unter Luftzutritt geglüht:



$$2FeCr_2O_4 + 4Na_2CO_3 + 7O = Fe_2O_3 + 4Na_2CrO_4 + 4CO_2.$$

Der Zusatz von Aetzkalk ist beim Arbeiten im Grossen unerlässlich, indem er das Zusammenfliessen der Soda bei der zur Röstung erforderlichen hohen Temperatur verhindert und der Masse eine poröse Beschaffenheit ertheilt, ohne welche der Zutritt der Luft zu den einzelnen Theilchen des Gemenges nur unvollkommen stattfinden könnte. Man verwendet nach Atcherley in England auf 4,5 Th. Erz 7 Th. gebrannten Kalk und 2,25 Th. Alkalicarbonat, während Walberg auf 6 Th. Erz 3 Th. Kreide und 3 Th. calcinirte Soda zusetzt. — Im Allgemeinen erweisen sich Mischungen mit hohem Kalk- und niedrigem Sodagehalt am günstigsten, und gelingt die beinahe vollständige Aufschliessung des Chromeisensteins selbst dann, wenn erheblich weniger Soda vorhanden ist, als der obigen Gleichung entspricht, indem in diesem Fall eine entsprechende Menge von Calciumchromat entsteht, wie diese schon Atcherley angedeutet hat. — Das Rösten wird in aus feuerfestem Material erstellten Flammöfen von verschiedener Bauart vorgenommen. Eine zweckentsprechende Construction zeigen Fig. 95 bis 100, welche einen abgeänderten Bicheroux-Ofen darstellen. Die aus dem Generator aufsteigenden Gase mischen sich in einer über demselben angebrachten Verbrennungskammer mit der durch zwei Reihen wagerechter Schlitze zuströmenden, vorgewärmten Secundärluft und ver-

---

1) Dingl. 288 S. 93 u. 111. — Die Fabrikation von Alkalichromaten wurde Anfang der 80er Jahre ungefähr gleichzeitig von zwei deutschen Fabrikanten, P. Römer und C. Neuhaus, aufgenommen, nachdem die Regeneration des bei der Alizarinfabrikation abfallenden Chromoxyds schon früher im Inland betrieben worden war. 1883 folgte dann die Silesia, Verein chemischer Fabriken in Saarau, und 1888 die Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a. M.

brennen in dem anstossenden, mit einem Gewölbe überspannten Flammraum, welchen sie von vorn nach hinten durchziehen, den grösseren Theil ihrer Wärme an das auf der Herdsohle 10 Centim. hoch lagernde Material abgebend. An dem hinteren Ende des Flammraumes werden die Gase durch eine in der Herdsohle ausgesparte Oeffnung abwärts und

Fig. 95.

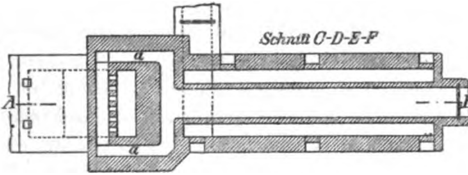
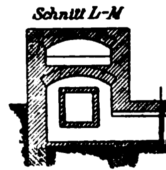



Fig. 96.



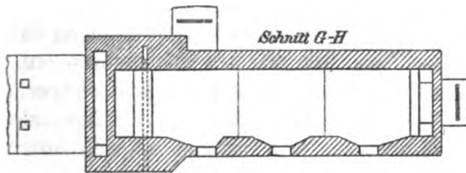




Fig. 97.

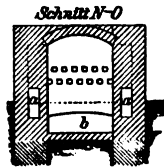



Fig. 98.

Fig. 99.

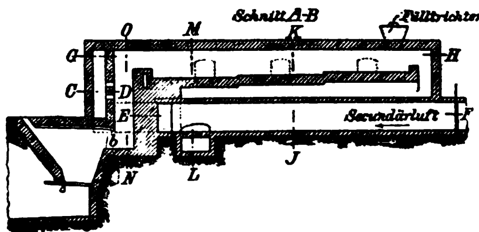



Fig. 100.




in den darunter gelegenen Kanal geführt, in welchem sie sich in der entgegengesetzten Richtung nach dem Schornstein zu bewegen. Hierbei umspülen sie die Seitenwände sowie die Decke des in die Längsachse des Ofens eingebauten Wärmespeichers und erhitzen die durch diesen einziehende Secundärluft vor ihrem Eintritt in die Verbrennungskammer auf eine Temperatur von 300 bis 400°. Mit einem Aufwand von etwa 4500 Kilogrm. guter Steinkohlen können rund 2500 Kilogrm. Erz innerhalb 24 Stunden durchgesetzt werden. — Das Beschicken des Ofens erfolgt in der Art, dass zunächst $^1/_3$ der Tagesoperation auf der direct unter dem Fülltrichter gelegenen Terrasse ausgebreitet wird, von wo aus es nach 8 Stunden auf die mittlere Abtheilung und dann nach weiteren 8 Stunden auf die an die Feuerbrücke stossende Herdfläche gelangt,

während der Rest der Post in entsprechender Weise nachgegeben wird. Durch das mit dem Ueberschieben verbundene Umwenden, sowie durch zeitweilige Bewegung der Masse mit eisernen Werkzeugen wird die Oxydation erheblich beschleunigt; das Ziehen der fertigen Post erfolgt, sobald eine abgewogene, mit verdünnter Säure behandelte Probe den entsprechenden Titer an Chromat anzeigt. Die Temperatur soll an der Stelle, an welcher die Gase nach dem unteren Kanal abziehen, annähernd die Aluminiumschmelzhitze erreichen, während sie direct hinter der Feuerbrücke nicht erheblich unterhalb der Goldschmelzhitze liegen darf. Unter diesen Bedingungen geht der Oxydationsprocess auch bei geringem Sauerstoffüberschuss der Feuergase ziemlich lebhaft von statten, und gelingt es bei sorgfältiger Arbeit verhältnissmässig leicht, ein Röstgut zu erzielen, welches nur noch etwa 1 Proc. unangegriffenes Erz enthält. Da in Folge der Reaction zwischen Chromeisenstein, Soda und Luft Kohlensäure frei wird, so ergibt die Bestimmung der letzteren in den Abgasen nur unsichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Ganges der Feuerung; eine um so grössere Bedeutung kommt dagegen dem von Zeit zu Zeit zu ermittelnden Sauerstoffgehalt der Rauchgase zu. Die Ausbeute an fertigem Röstgut, welches Stücke von gleichförmiger, grünlich-gelber Farbe darstellt, beträgt ungefähr 5 Proc. weniger, als dem Gewicht der verwendeten Materialien entspricht, was sich durch den Verlust an Kohlensäure, Feuchtigkeit und Flugstaub erklärt. — Zum Zwecke der Trennung der Chromate von dem gleichzeitig entstandenen Eisenoxyd u. dgl. wird das Röstgut zunächst mit einer wässerigen Sodalösung ausgelaugt. Da die Umsetzung zwischen Calciumchromat und Natriumcarbonat nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und einer 100° übersteigenden Temperatur rasch und vollständig vor sich geht, arbeitet man in der Art, dass man der Masse nach dem Uebergiessen mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser (bez. Waschwässern) ungefähr 5 Proc. mehr Soda zusetzt, als für die Bildung des Natriumsalzes erforderlich ist, und dann das Ganze 2 bis 3 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Die Operation wird in schmiedeisernen, stehenden oder liegenden Cylindern ausgeführt, welche mit Oeffnungen zum Füllen und Entleeren, sowie mit einem kräftigen Rührwerk versehen sind. Das Erhitzen erfolgt durch Einleiten von directem Dampf, durch dessen Wirkung auch der breiige Kesselinhalt schliesslich in eine Filterpresse getrieben werden kann. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist von verschiedenen Umständen abhängig; in einem Fall, in welchem Erz und Kalk im Verhältniss von 1:1,36 angewendet worden waren, ergab die Analyse des sorgfältig ausgewaschenen Presseninhalts nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

| | |
|---|---|
| $Na_2O$ . . . . | 0,2 Proc. |
| CaO . . . . | 46,5 |
| MgO . . . . | 12,2 |
| $Fe_2O_3$ . . . . | 7,5 |
| $Al_2O_3$ . . . . | 5,4 |

| | | |
|---|---|---|
| $Cr_2O_3$ . . . . | 1,0 | Proc. in HCl löslich |
| $CrO_3$ . . . . | 1,8 | " " " |
| $SiO_2$ . . . . | 1,4 | " " " |
| $CO_2$ . . . . | 5,2 | |
| $H_2O$ . . . . | 16,0 | |
| Unlösliches . . | 1,2 | |

Der unlösliche Theil bestand aus Scharmotte (von Ofenmaterial herrührend) und unverändertem Chromeisenstein; das mit Salzsäure ausziehbare Chromoxyd, sowie die in Salzsäure, nicht aber in Alkali lösliche Chromsäure, sind sehr wahrscheinlich in der Form von chromsaurem Chromoxyd, welches sowohl durch Reduction von Chromsäure als auch durch Oxydation aus Chromoxyd entstehen kann, vorhanden. — Die Aufarbeitung des Pressrückstandes erscheint wenigstens zur Zeit nicht lohnend und dient derselbe nur gelegentlich als Auffüllmaterial, zum Abstumpfen saurer Abwässer u. s. w. Die von der Filterpresse ablaufenden Flüssigkeiten, welche freies Natriumhydrat neben neutralem Chromat enthalten, werden, abgesehen von den dünnen, zum Auslaugen des Röstguts geeigneten Waschwässern, zunächst in eisernen Pfannen auf ein specifisches Gewicht von etwa 1,5 concentrirt. In diesem Zustande werden die noch heissen Laugen, aus welchen beim Erkalten die Verbindung $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ auskrystallisiren würde, auf Dichromat verarbeitet. Die vorhergehende Abscheidung des überschüssigen Natriumhydrats als Bicarbonat hat sich bis jetzt nicht einzuführen vermocht, obwohl sie bei hohen Sodapreisen rentiren dürfte. — Die Säuerung besteht darin, dass zu der concentrirten Lauge eine zum Neutralisiren des Natronhydrats, sowie zum Ueberführen des neutralen Chromats in Dichromat ausreichende Menge Schwefelsäure von etwa 80 Proc. Gehalt an $H_2SO_4$ gegeben wird:



$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Unter den angegebenen Bedingungen scheidet sich der grösste Theil des Sulfats in wasserfreier Form als schwer löslicher Niederschlag ab, während das Dichromat in Lösung bleibt. Das Mischen der Lauge und der Schwefelsäure wird in eisernen, mit Dampfmantel versehenen und innen mit Blei ausgekleideten Gefässen vorgenommen. Vor dem Zugeben der Säure, welche möglichst frei von reducirenden Verunreinigungen, wie Arsenigsäure, Stickstoffoxyden u. s. w. sein muss, wenn Verluste an Chromsäure vermieden werden sollen, wird die Lauge erwärmt, um einer Ausscheidung von neutralem, in festem Zustand nur schwierig zersetzbarem Chromat vorzubeugen. Hierauf lässt man unter beständigem Umrühren so lange Schwefelsäure einfliessen, bis eine herausgenommene Probe das Vorhandensein freier Chromsäure erkennen lässt, wozu man sich am besten des Jodkaliumstärkepapiers bedient. Der Säureüberschuss muss durch Neutralisiren mit alkalischer Lauge genau ausgeglichen werden, da bei Gegenwart freier Chromsäure das später folgende Concentriren der Flüssigkeit nicht ohne Nachtheil in Eisen vorgenommen werden kann. Nach dem Decantiren der auf etwa 50° abgekühlten Dichromatlösung wird das in dem Säuerungsgefäss zurück-

gebliebene Sulfat ausgeschleudert und durch Umkrystallisiren u. s. w. von der noch anhängenden Mutterlauge befreit. — Zum Abdampfen der aus der Schleuder ablaufenden Flüssigkeit bedient man sich gusseiserner, mit directer Feuerung versehener Kessel, wie solche zum Einkochen der Natronlauge gebräuchlich sind. Zunächst scheiden sich noch erhebliche Mengen von Sulfat ab, welche ausgesoggt und mit dem direct gefällten Salz zusammen aufgearbeitet werden. Bei fortgesetztem Kochen findet iene theilweise Reduction von Dichromat durch das Eisen statt, in deren Folge das später ausfallende Sulfat einen mehrere Procente betragenden Gehalt an unlöslichen Verbindungen zeigt [1]). Sobald das spec. Gew. von 1,7 erreicht ist, wird die Flüssigkeit, welche jetzt etwa 1650 Grm. Natriumdichromat im Liter enthält, heiss filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Je nachdem man das Filtrat kaltrührt, oder aber in grossen, ganz angefüllten Behältern langsam und ohne Erschütterung abkühlen lässt, erhält man das Dichromat in Form feiner orangerother Nadeln oder grosser, dem Kaliumsalze ähnlicher Krystalle, welche nach dem Abschleudern und Trocknen bei 40° bis 50° 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Gehalt guter Handelswaare an $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ schwankt zwischen 98 bis 99 Proc.; der Rest besteht im Wesentlichen aus Natriumsulfat nebst Spuren von Eisenoxyd und Thonerde. — Beim Liegen an der Luft zieht das Salz Wasser an und verändert dadurch wie auch durch Austrocknen seinen Titre, während das Kaliumsalz sich bekanntlich durch Luftbeständigkeit auszeichnet. Dieser Nachtheil wird jedoch durch den billigeren Preis und durch die leichtere Löslichkeit in Wasser aufgewogen, und kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Natriumsalz mit der Zeit das Kaliumsalz beinahe vollständig verdrängen wird. — Als bequemes Unterscheidungsmerkmal kann das verschiedene Verhalten beider Präparate gegen absoluten Alkohol dienen: Kaliumdichromat löst sich auch bei gewöhnlicher Temperatur und in mässiger Wärme in absolutem Alkohol nicht, während Natriumdichromat demselben sofort eine gelbe Färbung ertheilt und bei längerem Stehenlassen, schneller beim Erwärmen, Veranlassung zur Entstehung braunrother Flocken (chromsaures Chromoxyd?) gibt. — Ausser in klein- und grosskrystallisirter Form wird das Natriumdichromat auch in Form von Brocken in den Handel gebracht, wie solche leicht durch Schmelzen des krystallisirten Salzes bei einer 100° übersteigenden Temperatur, Ausgiessen der verflüssigten Masse auf emaillirte Platten und Erkaltenlassen erhalten werden. Dieses Produkt ist in der Regel etwas ärmer an Wasser und etwas reicher an Natriumsulfat, als die krystallisirte Waare, wodurch seine grössere Beständigkeit an der Luft bedingt wird. — Die Ausbeute an Natriumdichromat aus dem in Arbeit genommenen Chromeisenstein beträgt auch bei sorgfältiger Arbeit nur etwa 90 Proc. der theoretischen.

---

1) Diese Partien, sowie die bei dem nachfolgenden Filtriren hinterbleibende Salzmasse werden zunächst mit Wasser ausgelaugt, worauf der Rückstand einer neuen Röstoperation beigefügt wird.

Die Verluste sind hauptsächlich darin begründet, dass das Chromerz sich leicht der vollständigen Aufschliessung entzieht, dass ein Theil des Oxyds in alkaliunlösliches chromsaures Chromoxyd übergeht, dass die ausgelaugte und ausgewaschene Röstmasse (im trockenen Zustand etwa 80 Proc. vom Gewicht des Einsatzes) Chromat zurückhält, dass das dem Sulfat anhängende Dichromat nicht vollkommen zurückgewonnen werden kann und dass während des Eindampfens in Folge von Reduction durch das Material der Gefässwandungen geringe Mengen unlöslicher Chromverbindungen entstehen, welche nur zum Theil wieder in den Kreislauf der Fabrikation zurückgelangen. Aus dieser kurzen Skizzirung der schwachen Seiten des beschriebenen Verfahrens erhellt, dass die Fabrikation der Alkalichromate vorläufig ein dankbares Feld für Bestrebungen zur Verbesserung der bestehenden Arbeitsweise oder zum Ersatz derselben durch neue bleibt. Bei der Inangriffnahme dieses Gegenstandes ist ein besonderes Augenmerk darauf zu richten, dass die Bildung grosser Mengen werthloser Abfallprodukte vermieden wird, indem solche immer Chrom in der einen oder in der anderen Form zurückhalten und so eine stete Verlustquelle bilden.

Kaliumdichromat wird schon seit längerer Zeit ausschliesslich durch Umsetzen von Natriumdichromat mit Chlorkalium in wässeriger Lösung gewonnen:



$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl.$$

Die Isolirung der entstehenden Produkte geschieht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse und bietet die fabrikmässige Herstellung von Kaliumdichromat auf diesem Wege keine Schwierigkeiten. Die Ueberlegenheit des neueren Verfahrens über das früher gebräuchliche ist darin begründet, dass die durch die Flüchtigkeit des Kaliumcarbonats bei hoher Temperatur bedingten Verluste vermieden werden und dass die theuere Potasche durch das billige Chlorkalium ersetzt wird, wozu noch kommt, dass an Stelle von Kaliumsulfat das geringwerthigere Natriumsulfat abfällt. Um rationell zu arbeiten, ist es erforderlich, die Concentration der heiss zu mischenden Lösungen von vornherein so zu wählen, dass das schwer lösliche Kaliumsalz beim Erkalten möglichst vollständig ausfällt, und dass das Chlornatrium grösstentheils gelöst bleibt. Hierzu erweisen sich Lösungen von etwa 1500 Grm. $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ bez. 300 Grm. KCl im Liter am geeignetsten und verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man die Chlorkaliumlauge unter beständigem Umrühren zu der in einem eisernen Gefäss befindlichen Chromatlösung fliessen lässt, worauf sofort die Umsetzung bez. die Ausscheidung des Dichromats in Form eines krystallinischen Niederschlags vor sich geht. Das Rohsalz wird geschleudert und zur Entfernung des anhängenden Chlornatriums umkrystallisirt. Um die bekannten grossen Krystalle zu erhalten, stellt man Lösungen von etwa 570 Grm. $K_2Cr_2O_7$ im Liter her und lässt diese nach dem Filtriren bez. Decantiren von etwa ausgefallenen Verunreinigungen in gut umhüllten Behältern erkalten. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird wieder zum Lösen neuer Mengen

Rohsalz benutzt, während die bei der Herstellung des Rohsalzes abfallende Flüssigkeit, in welcher unter den angegebenen Verhältnissen auf 100 Th. Chlornatrium etwa 22 bis 24 Th. Dichromat enthalten sind, concentrirt wird. In der Hitze scheidet sich zunächst chromathaltendes Kochsalz aus; beim Erkaltenlassen der concentrirten, ein spec. Gew. von 1,38 zeigenden Lauge schiesst dagegen Kaliumdichromat an. Beide Produkte werden durch Auslaugen bez. Umlösen gereinigt und der in den Endlaugen bleibende Rest von Chromat durch reducirende Stoffe in Form von Chromhydroxyd abgeschieden.

Die letzten Antheile von Chromat, deren Isolirung aus den verschiedenen Mutterlaugen nicht mehr lohnend ist, werden vielfach in der Weise zu Gute gemacht, dass man diese Flüssigkeiten mit einem alkalischen Reductionsmittel, wie Natriumsulfhydrat u. s. w., versetzt und den Niederschlag mittels Filterpressen abscheidet. Der nach dem Auswaschen hinterbleibenden, etwa 20 Proc. Chromoxyd haltenden Paste wird nach dem Anrühren mit Wasser so viel Kalkbrei zugemischt, dass das Verhältniss von $Cr_2O_3$ zu CaO annähernd 1:1,5 entspricht. Die abgepresste und in Kuchenform gebrachte Masse wird dann nach dem Trocknen so lange auf gelinde Rothglut erhitzt, bis sie gleichmässig gelb gefärbt erscheint und eine Probe nach dem Lösen in verdünnter Säure einen Gehalt von etwa 36 Proc. $CrO_3$ zeigt, worauf man das Röstgut aus dem Ofen zieht und mit Sodalösung auslaugt. Das gleiche Verfahren ist auch zum Regeneriren des aus den Abfalllaugen der Anthrachinonfabrikation mit Magnesitpulver gefällten Chromhydrates im Gebrauch; zum Brennen der auf diesem Wege erhaltenen beträchtlichen Massen von Chromoxydkalk bedient man sich häufig ähnlicher rotirender Oefen, wie sie in den Leblancfabriken schon seit längerer Zeit zum „Rohsodaschmelzen" benutzt werden [1]). — Da die Gegenwart geringer Mengen Gyps bei der Verarbeitung des Anthracens auf Anthrachinon nicht störend wirkt, so verwendet man zum Umsetzen des Calciumchromats vielfach Sulfat an Stelle von Soda. Falls derartige Laugen zur Herstellung von reinem krystallisirtem Chromat dienen sollen, ist es nothwendig, den in der Lösung befindlichen Kalk vor dem Eindampfen abzu-

1) Die vielfach zu beobachtenden Störungen der Gesundheitsverhältnisse des in den Chromatfabriken beschäftigten Personals lassen sich durch geeignete Maassregeln erheblich einschränken. Insbesondere gelingt es leicht, die Geschwürsbildungen an den Händen u. s. w. zu vermeiden, wenn dafür Sorge getragen wird, dass alle Arbeiter, an welchen eine zufällige Hautabschürfung oder sonstige Verletzung bemerkbar ist, so lange vom Chrombetrieb ausgeschlossen bleiben, bis die Wunden vollkommen geheilt bez. vernarbt sind. Die unverletzte Epidermis ist gegen Chromatlauge nur wenig empfindlich; dagegen tritt an frei liegenden Stellen des Bindegewebes eine Aetzwirkung ein, in deren Folge sich ein nur langsam heilendes Geschwür bildet. Ausserdem empfiehlt sich das Einreiben der Hände mit Vaseline oder anderen, einen schützenden Ueberzug gewährenden Substanzen, und ist weiterhin die Einführung von Chromatstaub in die inneren Organe, wie sie durch den Genuss von in den Fabrikationsräumen aufbewahrten Nahrungsmitteln u. s. w. stattfinden kann, durch entsprechende Anordnungen zu verhindern.

scheiden, was durch Zugeben einer entsprechenden Menge Soda gelingt. — Häussermann berichtet ferner über Versuche zur Verarbeitung des Natriumchromits durch Elektrolyse[1]).

Giftwirkungen des Chromgelbs untersuchte K. B. Lehmann[2]). Er wendet sich besonders gegen die Färbung von Tapeten, Möbelstoffen, Vorhängen, Kleidern, Garnen und Lunten mit diesem Stoffe. Für Buntpapier ist es unbedenklich.

## Bleiverbindungen.

Zur Herstellung von Bleiweiss behandelt L. Labois (D. R. P. Nr. 69079) eine Lösung von dreibasischem Bleiacetat mit Kohlensäure. Die Ausscheidung wird unterbrochen, sobald die Basicität der Flüssigkeit ungenügend wird. Das Fällen und Auswaschen des Bleiweiss soll in einer Schleuder ausgeführt werden[3]).

Herstellung von Bleiweiss auf elektrischem Wege empfiehlt C. A. Stevens (D. R. P. Nr. 68145). Bei der Benutzung von Salpetersäure, um die Umsetzung von Blei in Bleioxydsalze zu bewirken, wird das Elektrolyt durch Verdünnung von 300 Kubikcentim. reiner Salpetersäure mit 2 Liter Wasser dargestellt. Die Elektroden bestehen aus Blei, und für die genannte Menge der elektrolytischen Lösung wird dasselbe am besten 3 Centim. stark genommen, während die Anode eine Oberfläche von 8,8 Quadratcentim. besitzt. Die Kathode kann aus Blei und von derselben Grösse oder aus Kohle oder anderem geeigneten Material von genügender Oberfläche, um der Anode an Leitungsfähigkeit gleichzukommen, hergestellt sein. Die Elektroden werden in dem Bade untergetaucht, mit einer Elektricitätsquelle verbunden und ein Strom von ungefähr 100 Ampère auf 1 Quadratmeter der Anodenoberfläche durch das Bad geleitet. Die Bleianode wird schnell in Bleisalz umgesetzt, welches in Lösung bleibt, bis das Elektrolyt vollständig gesättigt ist; es setzen sich dann feine Krystalle von Blei an der Kathode fest. Sobald dies geschieht, wird der Strom unterbrochen und die Elektroden entfernt. Wenn silberhaltiges Blei aufgelöst worden ist, so wird das Silber gesammelt und aus dem Elektrolyten entfernt. Ist jedoch kein Silber vorhanden, oder nach der Entfernung desselben aus dem Elektrolyten, wird eine genügende Menge Natron- und Kalilauge zugesetzt, bis das Bad neutral ist, wobei man jedoch Vorsicht gebrauchen muss, dass das Bad nur bis zum Neutralisationspunkt gelangt, da aus stark alkalischen Lösungen basisches Bleicarbonat nicht ausfällt, während das aus schwach alkalischen Lösungen ausgefällte Produkt eine so entschiedene alkalische Reaction hat, dass es zum Gebrauch untauglich wird. Sobald

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 363.
2) Archiv f. Hygiene 16 S. 315; 19 S. 116; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 360.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *152.

der Elektrolyt mit Kohlensäure gesättigt ist, geschieht die Umwandlung von Bleihydrat in basisches Bleicarbonat sehr schnell, und zwar beträgt die Ausbeute $^2/_3$ des Gewichts des gebildeten Bleihydrats. Der Niederschlag wird aus dem Bade entfernt und in bekannter Weise für den Handel weiter verarbeitet.

Das Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss von S. Z. de Ferranti und J. H. Noad (D.R.P.Nr. 69 044) besteht darin, dass aus Anoden aus Blei, die in eine Alkalisalzlösung, bes. Ammonacetat, tauchen, durch Elektrolyse ein lösliches Bleisalz und eine Aetzalkalilösung erzeugt werden, die von einander durch ein Diaphragma getrennt sind, dass diese Aetzalkalilösung gesondert mit Kohlensäure behandelt und sodann der obigen Bleisalzlösung zugesetzt wird, um Bleiweiss darzustellen.

Zur Herstellung von Bleiweiss will A. B. Browne (Amer. Pat. 496 109) Blei als Anode in ein Bad von Alkalinitrat einhängen. Es soll sich Bleihydrat bilden, welches in Kohlensäure haltiger Luft getrocknet wird.

Bleiweissherstellung. Für Bleiweisskammern empfiehlt J. Hermann (D.R.P.Nr. 68 330) leiterähnliche Gestelle, welche theilweise beweglich sind, so dass die Arbeiter nicht in die Bleiweisskammer einzutreten brauchen [1]).

Zur Herstellung von Bleiweiss wollen E. Waller und Ch. A. Sniffin (D. R. P. Nr. 71 120) Bleicarbonat haltige Erze mit verdünnter Essigsäure auskochen. Der entwickelte Wasserdampf wird mit der Kohlensäure durch einen Kühler geleitet, das so erhaltene kohlensäurehaltige Wasser mit der überschüssigen gasförmigen Kohlensäure zur Fällung der Bleilösung verwendet.

Bleiweissherstellung. Um auch kupferhaltige Glätte verarbeiten zu können, wird nach W. Smith und W. Elmore (D. R. P. Nr. 71 144) ein Digestor mit einer ungefähr 5proc. Lösung von Ammoniumacetat zum Lösen der Bleiglätte verwendet. Das Kupfer wird elektrolytisch gefällt, dann das Bleiweiss mit Kohlensäure [2]).

Bei Gewinnung von Bleiweiss mit Ammonacetatlösungen sollen nach W. Smith (Engl. Pat. 1892 Nr. 790) die erhaltenen schwachen Laugen mit Kalkmilch destillirt werden, um das Ammoniak zu gewinnen; die Calciumacetatlösung wird concentrirt und wieder verwendet.

Alkalisalze der Orthobleisäure bez. der Metableisäure von der Formel $H_4PbO_4$ bez. $H_2PbO_3$ erhält die Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz (D.R.P.Nr. 72 619) dadurch, dass sie Gemische aus 2 Mol. Alkalicarbonat und 1 Mol. Bleioxyd bez. 1 Mol. Alkalicarbonat und 1 Mol. Bleioxyd in geeigneten Oefen erhitzt und gleichzeitig einen starken Luftstrom überleitet; das Bleioxyd kann

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *464.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *650.

durch solche Bleisalze oder Sauerstoffverbindungen des Bleis, welche beim Glühen Bleioxyd geben, und das Alkalicarbonat durch Bicarbonat ersetzt werden.

Die Herstellung von Plumbaten der Alkali- und Erdalkalimetalle geschieht nach P. Naef (D. R. P. Nr. 66229) durch Zusammenschmelzen von Blei oder Bleioxyd mit Nitraten und einem grossen Ueberschusse von Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle in der Weise, dass fast alles Nitrat in Nitrit umgewandelt wird und das Blei völlig in Plumbat übergeht. Eine Abänderung des Verfahrens besteht in dem Einblasen von einem gut vertheilten Luftstrom in geschmolzenes Aetznatron oder Aetzkali, welches Blei oder Bleioxyd vertheilt enthält. — Salpeter und überschüssiges Natron wird in einem gusseisernen Kessel geschmolzen und dann wird Blei oder Bleioxyd eingetragen. Bei geeigneter Temperatur geht die Oxydation schnell von statten, und es bildet sich bleisaures Natron von gelber Farbe und Natriumnitrit. Es ist wichtig, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da sich Nitrit zersetzen kann. Statt Bleioxyd in die Schmelze einzutragen, kann man den Salpeter und das Natron lösen und nach Zusatz von Bleioxyd eindampfen, wodurch man eine bedeutend feinere Vertheilung erhält. Die fertige Schmelze wird mit Wasser oder verdünnter Nitritlauge behandelt. Das fast unlösliche bleisaure Natron wird mit Wasser ausgewaschen und kann auf Bleisuperoxyd verarbeitet werden. Die Laugen, welche beim Lösen der Schmelze erhalten werden, dampft man ein, setzt eine entsprechende Menge Salpeter und Natron zu und benutzt sie wieder zur Oxydation von Blei oder Bleioxyd. Wenn nöthig, kann dies wiederholt werden, bis das Verhältniss von Natron und Nitrit in den Laugen ein solches ist, dass sich Verarbeitung auf Nitrit lohnt. Zu diesem Zwecke behandelt man die Laugen mit Kohlensäure, wodurch das Natron in Carbonat umgewandelt wird und alles gelöste bleisaure Natron ausfällt. Die klare Lauge wird hierauf eingedampft und die Soda durch Ausfischen während des Eindampfens als $Na_2CO_3H_2O$ oder durch Krystallisation als $Na_2CO_3 . 10H_2O$ getrennt. Die Mutterlauge, welche fast alles Nitrit enthält, wird weiter carbonisirt und der letzte Rest der Soda als Bicarbonat gefällt. Die Trennung von Nitrit und überschüssigem Natron kann auch erzielt werden, ohne dass alles Natron in Carbonat umgewandelt werden muss. Man dampft die Laugen auf etwa 55° B. ein und lässt dann abkühlen. Ein grosser Theil des Nitrits scheidet sich dann in kleinen Krystallen ab und wird von der Natronlauge durch Schleudern oder Filtriren getrennt und mit Nitritlauge gewaschen. Die noch nitrithaltende Natronlauge wird weiter eingedampft und nach Zusatz von Salpeter wieder zur Oxydation von Bleioxyd benutzt. Das erhaltene Nitrat kann von anhängendem Aetznatron durch Lösung in Wasser und Ausfällung von Natriumbicarbonat durch Einleitung von Kohlensäure getrennt werden. Spuren von Natron lassen sich auch durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in Nitrit verwandeln. Wenn metallisches Blei benutzt wird, so oxydirt man das metallische

Blei ohne Zusatz von Natron wie beim gewöhnlichen Nitritverfahren mit einer genügenden Menge Salpeter, um Bleioxyd zu bilden. Hierauf löst man das gebildete Nitrit und erhält es durch Eindampfen und Krystallisation in reinem Zustande. Das Bleioxyd oxydirt man hierauf weiter durch Salpeter in Gegenwart von überschüssigem Natron zu bleisaurem Natron, wie oben beschrieben wurde. Wenn es wünschenswerth ist, können statt gewöhnlichen Natronsalpeters die Nitrate von Kalium, Calcium, Baryum oder Strontium verwendet werden. Ebenso kann statt Aetznatron ein anderes Alkali oder Alkalierdoxyd verwendet werden, und es ist so die Möglichkeit geboten, die Plumbate von Kalium, Calcium, Baryum, Strontium herzustellen. — Die Herstellung von Alkaliplumbaten kann auch durch den Sauerstoff der Luft direct bewirkt werden. Wenn Bleioxyd in einem sehr grossen Ueberschuss von geschmolzenem Natron suspendirt ist und ein gut vertheilter Luftstrom eingeblasen wird, so geht die Oxydation sehr schnell von statten und das Blei kann mit Leichtigkeit bis auf Spuren in Plumbat umgewandelt werden. Aetznatron wird in einem Kessel geschmolzen; in die Schmelze wird durch einen Gasvertheiler Luft eingeblasen und Bleioxyd oder metallisches Blei portionenweise eingetragen. Um Abkühlung der Schmelze zu verhindern, wird die Gebläseluft erhitzt. Bei guter Luftvertheilung geht die Sauerstoffaufnahme schnell von statten und arbeitet so weit, dass nur noch einige Procente Bleioxyd unverändert bleiben. Man unterbricht dann den Luftstrom, entfernt den Gasvertheiler aus dem Kessel und lässt kurze Zeit absetzen. Das bleisaure Natron, welches durch den starken Luftstrom in der Schmelze fein vertheilt erhalten wurde, setzt sich nun rasch zu Boden, so dass ein sehr grosser Theil des angewendeten Natrons durch Abgiessen oder Abschöpfen in einen anderen Kessel getrennt werden kann. Das abgegossene Natron enthält wenig Plumbat und kann ohne Weiteres zu einer folgenden Operation verwendet werden. Das im Kessel bleibende bleisaure Natron enthält noch viel überschüssiges Natron, weshalb es nach einiger Abkühlung mit schwacher Natronlauge behandelt und nachher mit Wasser ausgewaschen wird. Dasselbe kann auch in noch heissem Zustande aus dem Kessel in ein flaches Gefäss abgeschöpft werden, in welchem man es erstarren lässt und nach theilweiser Zerkleinerung mit Natronlauge und nachher mit Wasser behandelt. Die beim Auslaugen erhaltene starke Natronlauge, welche wenig bleisaures Natron gelöst enthält, wird in Pfannen eingedampft und wieder benutzt. — Wenn man statt Aetznatron Aetzkali verwendet, erhält man auf ganz gleiche Weise bleisaures Kalium. — Die auf die beschriebene Weise durch Oxydation mit Nitraten oder mit atmosphärischer Luft hergestellten bleisauren Salze lassen sich mit Vortheil zu Oxydationszwecken benutzen. Gewöhnlich wird aber aus denselben reines Bleisuperoxyd abgeschieden. Zur Abscheidung von Bleisuperoxyd erhitzt man das ausgewaschene bleisaure Natron längere Zeit mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, wodurch eine Spaltung desselben in Superoxyd und freies Aetznatron bewirkt wird. Nachdem der Alkaligehalt

der Lauge nicht mehr zunimmt, zieht man die Lauge ab und erwärmt, wenn nöthig, noch einmal mit Wasser. Die erhaltene schwache Lauge benutzt man zum Auflösen frischer Schmelze. Die Zersetzung des bleisauren Natrons durch Wasser lässt sich durch Einleiten von Kohlensäure bedeutend beschleunigen. In diesem Falle muss dann aber natürlich das gebildete Natriumcarbonat mit Kalk in Aetznatron übergeführt werden, bevor es wieder in den Process zurückgehen kann. Auf ganz gleiche Weise lässt sich auch bleisaures Kali zersetzen.

## Zink- und Cadmiumverbindungen.

Zur Herstellung von phosphorescirendem Schwefelzink fällt Ch. Henry (D. R. P. Nr. 66 605) ein reines Zinksalz mit Ammoniak:



$$ZnCl_2 + 2NH_4OH = Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Man löst den so gebildeten Zinkoxydhydrat-Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit, welche Chlorammonium enthält, zu trennen, wieder in überschüssigem Ammoniak auf und fällt die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff



$$Zn(OH)_2 + H_2S = ZnS + 2H_2O.$$

Das erhaltene Schwefelzink wird ungefähr $^1/_2$ Stunde hindurch in einem Porzellantiegel, welcher in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegel oder einem Graphittiegel untergebracht ist, bei Weissglut gebrannt. Bei der Fällung der ammoniakhaltigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ist ein selbst nur geringer Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, andererseits ist aber auch eine vollständige Fällung erforderlich. Zu diesem Zweck muss man gegen das Ende der Operation sehr häufig eine Probe der Flüssigkeit nehmen, diese Probe schnell filtriren und derselben einige Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium zusetzen, wobei nur eine sehr unbedeutende Trübung, hervorgerufen durch Ferrocyanzink, entstehen darf. Vor allen Dingen ist die Bildung von Wasserstoffdisulfid zu vermeiden, welches erzeugt wird, wenn die Fällung durch Schwefelwasserstoff zu sehr beschleunigt wird oder dieselbe unter Druck stattfindet; denn es tritt nachträgliche Zersetzung dieses Disulfids in Schwefel ein, welcher die Phosphorescenz vernichtet. Sobald die Fällung vollendet ist, lässt man die Flüssigkeit 12 Stunden hindurch ruhig stehen, man decantirt dann, wäscht mehrere Male durch Decantiren, schüttet hernach den Niederschlag auf ein Saugfilter und beendet das Waschen mit destillirtem, kohlensäurefreiem Wasser. Das Trocknen geschieht am besten im luftleeren Raum über absorbirenden Körpern, wie z. B. Schwefelsäure. Das Calciniren erfordert keine anderen Vorsichtsmaassregeln als diejenigen, welche üblich sind, um die calcinirten Produkte vor jeder Oxydation zu bewahren. Das so erhaltene phosphorescirende Schwefelzink kann mit Malerbindemitteln vermischt werden, um dann zum Weissen, zum Abtönen und zu verschiedenen Malereizwecken (Oel-, Tempera-, Pastell-, Enkaustik u. s. w. -Malerei) auf be-

liebigen Gegenständen, wie Stein, Holz, Marmor u. s. w., Verwendung zu finden. Solche Bindemittel sind bekanntlich die fetten und die flüchtigen Oele, Gummi, Wachs, Harz, Albumin, Stärke, Leim, Fettkörper, Schminke, Goldcream u. s. w.

## Metallverbindungen.

Zur Herstellung eines blauen Farbstoffes werden nach F. W. Schmidt (D. R. P. Nr. 69410) 100 Th. molybdänsaures Ammoniak und 250 Th. Phosphorsäure für sich allein oder besser unter Zusatz geringer Mengen von Reductionsmitteln 4 bis 5 Stunden hindurch geschmolzen; es entsteht eine weisse bez. blassgelbe Schmelze. Der während des ganzen Processes farblos gebliebene und nach dem Erkalten gleichfalls farblos aussehende Kuchen gibt bei vorsichtigem Behandeln mit Wasser eine tief indigoblaue, zähe Flüssigkeit, aus welcher der in festem Zustande dunkelgrün gefärbte Farbstoff leicht zu erhalten ist. Der farblose Kuchen besteht aus Molybdänimetaphosphat, der Farbstoff selbst aus Molybdäniphosphat. Letzterer löst sich in Wasser mit schön blauer Farbe und färbt Wolle, sowie Seide direct, Baumwolle unter Anwendung von Aluminiumacetat oder Ferriacetat als Beizen schön indigoblau.

Die wasserlösliche Form des Goldpurpurs erhält man nach E. A. Schneider[1]), wenn man die Legirung von Gold, Zinn und Silber mit concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt, das erhaltene schwarze Pulver mit Wasser auswäscht, in Ammoniak löst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches dialysirt. Die erhaltene prächtig rubinrothe Lösung des Goldpurpurs ist sehr beständig. Der lösliche Goldpurpur ist ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure.

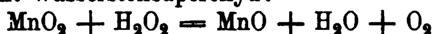
Zur Herstellung unlöslicher Metallchloride mittels Elektrolyse sollen nach St. C. Currie (D. R. P. Nr. 68834) die betreffenden Metalle, z. B. Quecksilber zur Anode eines elektrolytischen Bades gemacht werden, dessen Elektrolyt eine neutrale Chlormetalllösung ist, so dass das Säureradical sich zur Bildung der unlöslichen und sich am Boden der Zelle niederschlagenden Chlorverbindung mit dem Metall der Anode vereinigt, während der metallische Bestandtheil des Elektrolyten auf der Kathode zur Ausscheidung gelangt[2]).

Die Reduction von Eisenoxydlösungen zur Titrirung mit Permanganat geschieht nach L. Storch[3]) durch Kupferzusatz; die Reduction erfolgt beim Erwärmen in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden. Zum Aufschliessen von geglühtem Eisenoxyd genügt eine Schwefelsäure von 40 Proc. $H_2SO_4$. Je etwa 0,4 Grm. geglühtes Eisenoxyd waren durch

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 5 S. 80.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 463.
3) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1893 S. 9.

20 Kubikcentim. dieser Säure nach $^1/_2$stündigem Erhitzen bis zum gelinden Sieden der Säure vollständig und leicht in Lösung gebracht worden.

Die Untersuchung von Braunstein geschieht nach A. Carnot [1]) mit Wasserstoffsuperoxyd:



$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$$

und Messen des Sauerstoffes.

Jodrubidium erhält man nach E. und H. Erdmann (D. R. P. Nr. 66 286) durch Behandlung von Rubidiumalaun mit Aetzkalk, -Baryt oder -Strontian und Jodcalcium, Jodbaryum, Jodstrontium, Jodeisen oder Jodammonium. 25 Kilogrm. krystallisirter Rubidiumalaun werden in 100 Liter heissen Wassers gelöst und mit 100 Liter Kalkmilch, welche durch Löschen von 6 Kilogrm. Aetzkalk hergestellt ist, gekocht. Dann gibt man eine concentrirte wässerige Lösung von 7 Kilogrm. Calciumjodid zu, filtrirt und dampft auf 25 Liter ein. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennt, 15 Liter kalt gesättigtes Barytwasser zugefügt und das Filtrat noch heiss mit Kohlensäure gesättigt. Nachdem die dadurch abgeschiedenen kleinen Mengen von Alkalierdcarbonaten entfernt sind, neutralisirt man die alkalisch reagirende Flüssigkeit genau mit ein wenig reiner Jodwasserstoffsäure und dampft zur Krystallisation. — Oder 25 Kilogrm. krystallisirter Rubidiumalaun werden in 100 Liter heissen Wassers gelöst und mit 100 Liter Kalkmilch, welche aus 6 Kilogrm. reinem Aetzkalk hergestellt ist, gekocht. Andererseits werden 5 Kilogrm. Jod mit 10 Liter Wasser und 1,2 Kilogrm. Eisenpulver in Lösung gebracht; in der filtrirten Eisenjodürlösung wird noch 1 Kilogrm. Jod gelöst. Das so erhaltene Eisenjodürjodid gibt man zu der kochenden rubidiumhaltigen Masse und fügt noch so viel Kalkmilch hinzu, als zur vollständigen Ausfällung des Eisens nothwendig ist. Man filtrirt, dampft auf 25 Liter ein und verfährt weiter wie oben.

Zur Darstellung von Borsäure und Borax verwendet die Chemische Fabrik Bettenhausen (D. R. P. Nr. 71 310) Kohlensäure aus Rauchgasen zum Aufschliessen der Mineralien. Das feingemahlene Mineral wird mit Wasser angerührt und alsdann das kohlensäurehaltige Gasgemenge durchgepresst. Hierbei scheidet sich der anfangs dickliche Brei nach und nach in eine Flüssigkeit und einen sich schnell absetzenden Niederschlag. Durch Einwirkung der Kohlensäure ist das in Wasser unlösliche Mineral in leicht lösliches saures Natriumborat umgewandelt worden, während der Kalk als Carbonat zurückbleibt. Das Aufschliessen gelingt in der Kälte, wie in der Wärme, doch gebührt letzterem Wege der Vorzug, da hierbei die Bildung von löslichem Calciumbicarbonat vermieden wird. Aus der Lösung des sauren Natriumborat lässt sich die Borsäure mittels Mineralsäuren leicht rein abscheiden, während nach der Neutralisation mit Soda sehr reiner Borax, ebenfalls direct aus der ursprünglichen Lösung, gewonnen werden kann. — Nach dem ferneren Patent Nr. 72 012 geschieht das Auf-

1) Compt. rend. 116 S. 1295 u. 1375.

schliessen der borsäurehaltigen Mineralien auch mit Schwefligsäure in Form von Kiesofengasen. Das Verfahren ist hierbei genau dasselbe, wie oben angegeben. Man arbeitet auch hierbei am besten in der Wärme und zieht, nachdem das Aufschliessen beendet, die noch heisse Lauge, sobald sich dieselbe geklärt hat, in Krystallisirgefässe ab. Die auskrystallisirende Borsäure ist sehr sein.

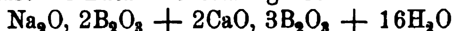
Zur Bestimmung der Borsäure empfiehlt H. Moissan[1]) das Verfahren von Gooch, nach welchem die Borsäure mit Holzgeist destillirt und in einer Vorlage aufgefangen wird. Die borhaltigen Destillate werden auf eine gewogene Menge Kalk gegossen, dieser wird nach dem Verdunsten des Holzgeistes geglüht und gewogen; die Gewichtszunahme ist gleich der Borsäure.

Zur Bestimmung der Borsäure in Boronatrocalciten löst G. A. le Roy[2]) die Probe in verdünnter Schwefelsäure (1:2) unter Zusatz von Salzsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, neutralisirt mit Natron und erhitzt, um Eisenoxyd und Thonerde zu fällen, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und verkocht die Kohlensäure. Eine Probe der Lösung wird nun mit Normalalkali und Orange III (dimethylamidobenzolsulfosaures Ammonium) titrirt; man findet so den Gehalt an freier Salzsäure, da der Indicator nicht auf Borsäure reagirt. Eine gleiche Probe wird unter Zusatz von Orange II ($\beta$-naphtolazobenzolsulfosaures Natrium) titrirt und dadurch die Gesammtsäure festgestellt; die Differenz entspricht der Borsäure.

Bestimmung der Borsäure in Boronatrocalcit und Pandermit führt H. Gilbert[3]) in folgender Weise aus. Die Bestimmung des Wassers geschieht durch Glühen von etwa 5 Grm. Substanz im bedeckten Porzellantiegel über einfachem Bunsenbrenner bis zu constantem Gewicht. Platintiegel sind nicht zu empfehlen, da die Temperatur leicht zu hoch wird, und sich kleine Mengen Chlornatrium verflüchtigen können. Zur Bestimmung des Sandes werden 10 Grm. mit etwa 50 Kubikcentim. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) und 100 Kubikcentim. Wasser im Becherglas gekocht, das Ungelöste abfiltrirt und als Sand in Rechnung gestellt. Das Filtrat wird auf 500 Kubikcentim. gebracht. Von der salzsauren Lösung wird zunächst die Ueberführung der Basen in Sulfate in der Weise ausgeführt, dass 100 Kubikcentim. in einer gewogenen Platinschale etwas eingedampft und unter Zusatz von etwa 20 Kubikcentim. reiner (40proc.) Flusssäure und 5 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure, 2 Th. Wasser) abgeraucht und zuletzt bis zum Schmelzen der Sulfate und Verflüchtigen der freien Schwefelsäure geglüht werden. Ueber einer, etwa 1 Centim. hohen leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, welche sich etwa 10 Centim. vom Boden der Schale entfernt befindet, vollzieht sich das Abrauchen der Flüssigkeit

1) Compt. rend. 116 S. 1087.
2) Bullet. de Rouen 1893 S. 62.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 531.

ganz gefahrlos. Ist die Flüssigkeit abgeraucht, so glüht man die trockene Salzmasse, um die letzten Antheile freier Schwefelsäure zu verflüchtigen, noch etwa $^1/_2$ Minute auf dem Gebläse. Die angegebene Menge von 20 Kubikcentim. Flusssäure genügt, um etwa 1 Grm. Borsäure in einer Operation zu verflüchtigen. Die Flusssäure muss auf ihre Reinheit geprüft sein. Nachdem die Sulfate gewogen sind, bringt man sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung, fällt aus derselben mit Ammon Eisenoxyd und Thonerde, aus dem Filtrat mit oxalsaurem Ammon den Kalk und nach der Abscheidung des oxalsauren Kalks im Filtrat in üblicher Weise die Magnesia. In weiteren 100 Kubikcentim. der salzsauren Lösung des Boraxkalks wird die Schwefelsäure bestimmt. — Das Chlor bestimmt man durch Lösen von etwa 2 Grm. Boraxkalk in 10 Kubikcentim. Salpetersäure und 20 Kubikcentim. Wasser und Titriren nach Volhard, etwa vorhandene Kohlensäure in bekannter Weise aus dem Gewichtsverlust. Phosphorsäure pflegt in der Regel nur in Spuren vorhanden zu sein, nach dem Vortragenden noch unter $^1/_{10}$ Proc. Subtrahirt man von dem Gewicht der Sulfate, welche in der beschriebenen Weise durch Abdampfen mit Flusssäure und Schwefelsäure erhalten wurden, den gefundenen Kalk und die Magnesia, nachdem sie in Calciumsulfat und Magnesiumsulfat umgerechnet und Eisenoxyd und Thonerde hinzuaddirt worden sind, so erhält man als Differenz das Natriumsulfat, aus welchem das Natron zu berechnen ist. Somit sind alle Nebenbestandtheile bestimmt und aus der Differenz zu 100 wird die Borsäure berechnet, nachdem die dem Chlor entsprechende Menge Sauerstoff in Abzug gebracht worden ist. — Untersuchungen von Gilbert führen zu dem Schluss, dass die Zusammensetzung des Boraxkalks der Formel:



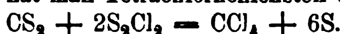
$$Na_2O, 2B_2O_3 + 2CaO, 3B_2O_3 + 16H_2O$$

entspricht, nicht $15H_2O$, wie Kraut angibt. — Zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure werden 2 Grm. Boraxkalk mit 50 Kubikcentim. kohlensaurer Ammonflüssigkeit (Reagens nach Fresenius) angerieben, nach etwa zweistündigem Stehenlassen filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne gedampft und nach dem Wegglühen der Ammonsalze titrirt, indem man das zurückbleibende borsaure Natron mit etwa 5 Kubikcentim. Normalsäure und 20 Kubikcentim. Wasser durch gelindes Erwärmen in Lösung bringt und unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit $^1/_5$ Normalnatronlauge austitrirt. Das Natron ist als $Na_2O, 2B_2O_3$, der Kalk als $2CaO, 3B_2O_3$ in Rechnung zu setzen. Angeführte Analysen lieferten den Beweis der Zuverlässigkeit der Methode. Die Analyse des Pandermits ist analog der des Boronatrocalcits auszuführen, seine Zusammensetzung entspricht nach Gilbert der Formel: $4CaO, 5B_2O_3 + 7H_2O$, nicht der oft angegebenen $2CaO, 3B_2O_3 + 3H_2O$.

Zur Gewinnung von Kohlensäure aus Mineralien will A. Knoop (D. R. P. Nr. 68556 und 71657) eine drehbare Retorte verwenden (?).

Tetrachlorkohlenstoff. Behandelt man nach Müller & Dubois (D. R. P. Nr. 72999) ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefel-

kohlenstoff bei Gegenwart von Metallen bez. von Metallchloriden, die am besten in fein vertheilten Zustand gebracht sind, so beobachtet man ein plötzliches Dunkelwerden der Masse; die Reaction wird ziemlich heftig und als Endprodukt hat man Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel:



$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S.$$

Ein Ueberschuss von Chlorschwefel macht den Verlauf der Reaction weniger heftig und erhöht die Ausbeute. — 76 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff, 405 Kilogrm. Chlorschwefel und etwa 500 Grm. Eisenpulver werden in einem verbleiten eisernen, mit seitlichem Mannloch, Rückflusskühler und Dampfschlange versehenen Kessel auf etwa 60° erwärmt. Die Reaction beginnt nun von selbst. Zum Schluss erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden. Der Schwefelkohlenstoff ist vollständig in Tetrachlorkohlenstoff umgewandelt. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Schwefel in grossen Krystallen fast vollständig aus und kann nun in Chlorschwefel oder Schwefelkohlenstoff zurückverwandelt werden, um von Neuem in den Kreislauf der Reaction einzutreten. Die vom Schwefel abgelassene Flüssigkeit wird behufs Trennung des Tetrachlorkohlenstoffs vom überschüssigen Chlorschwefel der fractionirten Destillation unterworfen. Um den so erhaltenen rohen Tetrachlorkohlenstoff von den mitgerissenen letzten Spuren Chlorschwefel zu befreien, wird er unter Zugabe von Wasser und Alkali oder verdünnter Kalkmilch destillirt, getrocknet und rectificirt. — An Stelle von Chlorschwefel ($S_2Cl_2$) können natürlich auch die höher chlorirten Verbindungen des Schwefels verwendet werden [1]).

Schmelzpunkte anorganischer Salze bestimmten Vict. Meyer und W. Riddle [2]) mit Hülfe des Luftthermometers:

| | |
|---|---|
| Chlornatrium | 851° |
| Bromnatrium | 727° |
| Jodnatrium | 650° |
| Chlorkalium | 766° |
| Bromkalium | 715° |
| Jodkalium | 623° |
| Potasche | 1045° |
| Soda | 1098° |
| Borax | 878° |
| Schwefelsaures Natrium | 843° |
| Schwefelsaures Kalium | 1073° |

Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische bestimmten V. Meyer und A. Münch [3]). Die Explosionstemperatur von Knallgas liegt im Mittel bei 650°, doch schwankte dieselbe, selbst bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen, zwischen etwa 620 und 680°. Die Entzündungstemperatur wird nicht beeinflusst durch die Aenderung der Stromgeschwindigkeit. Ebenso wenig übt die Einfüh-

1) Tetrachlorkohlenstoff kommt unter Bezeichnungen Katharin u. dgl. jetzt als Fleckwasser in den Handel.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2443.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 428 u. 2421.

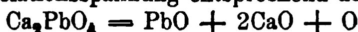
rung von Glassplittern und Seesand einen Einfluss auf die Entzündungstemperatur aus. Bringt man Platin in den Explosionsraum, so tritt nur stille Vereinigung ein. Die Entzündungstemperatur ist auch unabhängig von der Grösse des Explosionsraumes, nur darf derselbe nicht zu klein genommen werden, weil dann der Eintritt der Explosion nicht scharf erkannt und dieselbe überhaupt ausbleiben kann. — Kohlenoxyd ergab nur in wenigen Versuchen eine Explosion, meist trat vollkommene stille Vereinigung ein. In den wenigen Fällen, in welchen Explosion beobachtet wurde, lag die Temperatur bei 636° — 814° — 715°. Diese ausserordentliche Verschiedenheit der Resultate rührt offenbar davon her, dass bei Weitem der grösste Theil des Gasgemisches nicht explodirt, sondern durch stille Vereinigung in Kohlensäure verwandelt wird. — Für Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff wurden folgende Explosionstemperaturen gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methan | 656 | und | 678° |
| Aethan | 605 | bis | 622° |
| Aethylen | 577 | | 599 |
| Acetylen | 509 | | 515 |
| Propan | 545 | | 548 |
| Propylen | 497 | | 511 |
| Leuchtgas | 647 | | 649 |

Der Entzündungspunkt des Knallgases fällt nach von A. Mitscherlich[1]) angegebenen Grenzen proportional mit der Abnahme des auf den Gasgemengen lastenden Druckes.

## Sauerstoff.

Calciumplumbat lässt sich nach H. Le Chatelier[2]) leichter herstellen als Baryumsuperoxyd, gibt aber den Sauerstoff schwieriger ab, indem die Dissociationsspannung entsprechend der Gleichung



$$Ca_2PbO_4 = PbO + 2CaO + O$$

bei 880° = 47 Millim., bei 1020° = 350 Millim. und bei 1110 = 1040 Millim. Quecksilber ist, während die Spannung von 0,1 Atm. für Baryumsuperoxyd schon bei 700° liegt.

Zur Herstellung von Sauerstoff aus Calciumplumbat wird nach C. F. Claus und J. A. Elsner (D. R. P. Nr. 71 307) das Gemisch von Bleioxyd und kohlensaurem Kalk zu Kugeln o. dgl. geformt, so dass die einzelnen Stücke eine möglichst grosse Oberfläche darbieten, worauf mit dieser Masse eine Reihe von Kammern ausgefüllt wird. Anstatt nun wie bei dem bisherigen Verfahren (Pat. 55 604) die benutzte Masse, sowie die Luft oder Kohlensäure erst in den Retorten von aussen zu erhitzen, werden diese Stoffe hier auf die erforderliche Temperatur gebracht, schon ehe sie in die die Mischung von Bleioxyd

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 399.
2) Compt. rend. 117 S. 109.

und kohlensaurem Kalk enthaltenden Kammern, Behälter oder Kanäle eingeleitet werden[1]).

Sauerstoff, durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium mit Braunstein hergestellt, enthält nach O. Brunck[2]) bis 1 Proc. Ozon.

Zur Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft will L. Chapman (D. R. P. Nr. 71 288) Luft durch flüssiges Aetznatron pressen, in welchem das gepulverte Manganoxyd vertheilt ist. Um einen ununterbrochenen Betrieb herzustellen, kann man dem Verfahren eine Gestalt geben, wonach in 2 Gefässen, aus deren jedem die Flüssigkeit von dem Niveau aus nach der tiefsten Stelle des anderen Gefässes übergeführt wird, die Flüssigkeit des einen beständig von Luft, die des anderen ebenso von Dampf durchstrichen wird. Auf dem Wege von der Einflussstelle aufwärts bis zur Abflussstelle nimmt die Flüssigkeit Sauerstoff auf bezw. gibt solchen ab. Der Abfluss der Flüssigkeiten in das andere Gefäss kann durch den Luft- bezw. Dampfstrom des letzteren selbst vermittelt werden, indem man ihn ganz oder theilweise in die entsprechende Zuleitung einführt. An die Stelle des Ueberoxydationsgefässes oder des Desoxydationsgefässes oder beider können natürlich auch Reihen von Gefässen dieser oder jener Art treten.

Sauerstoffherstellung. Zur Herstellung einer nicht zusammensinternden Masse werden nach G. Web jun. und G. H. Rayner (D. R. P. Nr. 69 161) etwa 450 Grm. Aetznatron in etwa 1 Liter Wasser unter Wärmeanwendung aufgelöst, die Mischung wird hierauf bis etwa 100° erhitzt, bis das Natron aufgelöst ist. Alsdann fügt man zu der Mischung etwa 450 Grm. Braunstein und ebensoviel mangansaures Natron hinzu, erhitzt unter beständigem Umrühren, bis eine trockne Masse zurückbleibt. Diese wird hierauf bis zu einer starken Rothglut oder selbst bis zur Weissglut erhitzt, also bis zu einer Temperatur, welche bei weitem diejenige überschreitet, der das Material bei dem eigentlichen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff später unterworfen wird. Dann entfernt man die Masse aus dem Gefäss, in welchem sie erhitzt wurde, und zerstösst sie in Stücke von etwa Wallnussgrösse. Diese Stücke, welche etwas klebrig sind, werden hierauf in gepulvertem Braunstein gerollt, so dass sich eine Schicht von dem letzteren an ihrem Umfang ansetzt.

Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft der Oxygen Producing Syndicate Lim. (D. R. P. Nr. 70 335) wurde bereits beschrieben.

Sauerstoffgewinnung. H. Brier (D. R. P. Nr. 68 753) empfiehlt an Apparaten zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff durch Einpressen von Luft in mit Sauerstoff absorbirenden Stoffen beschickte Retorten und folgendes Evacuiren der letzteren die Anordnung eines Nebenkanals in dem Gehäuse eines Hahnes, welcher in den zwei der Retorten verbindenden und zur Einpressung oder Absaugung dienenden

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *709.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1790.

Rohrstrang eingeschaltet ist, um mittels des Nebenkanals eine Verbindung beider Rohrtheile und somit einen Druckausgleich zwischen den Retorten in der Zeit zwischen Ladung und Entladung zu ermöglichen.

Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung. Nach Versuchen von A. Beill[1]) nahm beim Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch einen Ozonisirapparat der Ozongehalt um so mehr zu, je niedriger die Temperatur:

| Temperatur | Ozongehalt |
|---|---|
| + 20° | 5,2 Proc. |
| 0 | 6,8 |
| — 20 | 7,9 |
| — 46 | 9,2 |
| — 73 | 10,4 |

Die Herstellung von Ozon geschieht nach D. Korda (D. R. P. Nr. 72 050) durch die Anwendung eines durch mehrphasige Wechselströme hergestellten elektrischen Drehfeldes, welches zwischen den wirkenden Elektroden Entladungen wechselnder Polarität erzeugt, durch welche der zu ozonisirende Sauerstoff möglichst ausgiebig bearbeitet werden soll (?).

Wasserstoffsuperoxyd hält sich nach Ch. O. Curtmann[2]) in dunkelbraunen reinen Flaschen ganz gut, wenn die Lösung von Anfang an rein ist. Zusätze sind verwerflich. Curtmann empfiehlt Wasserstoffsuperoxyd zur Desinfection von Trinkwasser zur Zeit von Epidemien.

## Wasser und Eis.

Untersuchung des Mittelmeerwassers. K. Natterer[3]) berichtet über die Untersuchung der von der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres gewonnenen Proben. Bemerkenswerth ist, dass im Liter Meerwasser 2 bis 20 Milligrm. organische Stoffe enthalten waren, welche der Stearinsäure ähnlich waren. Er glaubt, dass die dem Verwesungsprocess den stärksten Widerstand leistenden Fette der abgestorbenen Meeresbewohner durch das alkalisch reagirende Meerwasser verseift werden, und dass durch diesen verschiedenen Gehalt des Wassers an Seife das Schäumen des Meeres abhänge.

Jodquelle zu Roy untersuchten M. Gläser u. W. Kalmann[4]), F. P. Treadwell[5]) das Gyrenbader Mineralwasser.

Wasser des Wasserwerkes in Duisburg[6]) (Milligrm. im Liter):

1) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 71.
2) Pharm. Rundschau 1893 S. 157.
3) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 624.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 447.
5) Archiv der Pharm. 231 S. 579.
6) Vgl. J. 1892. 415.

| | Analyse v. 13. April 1891 | | Analyse v. 5. Febr. 1892 | |
|---|---|---|---|---|
| | Brunnen I | Brunnen II | Brunnen II | Brunnen III |
| Abdampfrückstand . . . | 164 | 152 | 212 | 201 |
| Kalk . . . . . . . . . | 63 | 59 | 38 | 39 |
| Magnesia . . . . . . . | 10 | 10 | 10 | 8 |
| Chlor . . . . . . . . | 50 | 48 | 33 | 34 |
| Schwefelsäure . . . . . | 15 | 15 | 25 | 25 |
| Organisch . . . . . . . | Sp. | Sp. | Sp. | Sp. |
| Freie Kohlensäure . . . | 9 | 10 | 9 | 9 |
| Salpetersäure . . . . . | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Salpetrige Säure . . . . | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ammoniak . . . . . . | 0 | 0 | 0 | 0 |

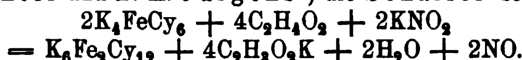
Leitungswasser der Stadt Bernburg untersuchte Petri[1]). Darnach ist das Bernburger Leitungswasser durch Aufnahme von Chlor bez. Kochsalz aus dem Saalewasser für die Benutzung als Trinkwasser sowie für gewisse Zwecke des Haushaltes ungeeignet geworden.

Berechnung von Wasseranalysen. C. H. Bothamley[2]) bestätigt, dass Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat sich in Lösung zu Magnesiumsulfat umsetzt.

Wasseruntersuchung. Herfeld[3]) beschreibt das in der Versuchs-Station Bonn verwendete Verfahren der Wasseruntersuchung.

Apparat zur Bestimmung der im Wasser gelösten Gase beschreibt G. J. W. Bremer[4]).

Zum Nachweis von Nitrit im Wasser empfehlen Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens[5]) die Schäffer'sche Reaction:



$$2K_4FeCy_6 + 4C_2H_4O_2 + 2KNO_2$$
$$= K_6Fe_2Cy_{12} + 4C_2H_3O_2K + 2H_2O + 2NO.$$

Die durch Ferricyanid bewirkte Gelbfärbung soll ebenso empfindlich sein, als die Jodstärkereaction.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wird nach K. Ulsch[6]) das Wasser concentrirt, filtrirt, mit Schwefelsäure versetzt, 3 Grm. Eisenpulver zugefügt und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Aus dem gefundenen Wasserstoffdeficit wird der Gehalt an Salpetersäure berechnet.

Colorimetrische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser. Die Niederländische Commission für wissenschaftliche Einrichtungen empfahl i. J. 1888: 100 Kubikcentim. Wasser werden eingedampft, der Rückstand wird mit 10 Tropfen eines Gemisches von 3 Th. Phenol mit 37 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen, nach eingetretener Reaction mit Ammoniak neutralisirt, mit Wasser aufgenommen und soweit verdünnt, bis die Farbe der einer auf gleiche Weise

---

1) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 S. 578.
2) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 696.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 123.
4) Rec. trav. chim. 11 S. 278.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 933.
6) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 415.

aus einer gewogenen Menge Salpeter hergestellten Lösung gleicht. Das Verfahren ist nach J. v. d. Marck[1]) unbrauchbar.

Maassanalytische Chlorbestimmung nach dem Mohr'schen Verfahren. Nach W. G. Young[2]) steigt in Folge der Löslichkeit des Silberchromates in Wasser der Verbrauch an Silberlösung mit der Verdünnung und der Temperatur (vgl. J. 1892. 412).

Eisen im Brunnenwasser will F. Gerhard[3]) colorimetrisch mit Gerbsäure bestimmen.

Zur Kalkbestimmung empfiehlt M. Krüger[4]) Fällung mit heissem Ammonoxalat und Titriren des ausgewaschenen Niederschlages mit Permanganat.

Die Beurtheilung des Befundes der chemischen Analyse des Trinkwassers bespricht Ch. O. Curtmann[5]). Er legt das Hauptgewicht auf das sogen. Albuminoidammoniak.

Bakteriologische Wasseruntersuchung. R. Koch[6]) bespricht den augenblicklichen Stand der bakteriologischen Choleradiagnose und die Untersuchung von Wasser auf den Gehalt an Cholerabakterien.

Cholerabacillen im Wasser. Nach H. Rehsteiner[7]) lassen sich bei der Gelatineplattenkultur Cholerabacillen neben Wasserbakterien auffinden.

Die Entwicklung von Cholerabacillen wird nach Aufrecht[8]) durch das salzige Elbwasser begünstigt, — nach Trinkmann[9]) durch Kochsalz mit Schwefelnatrium.

Cholera und Trinkwasser besprechen H. Buchner[10]), — W. Hesse[11]), — C. Flügge[12]), — O. Bujwid[13]), — M. v. Pettenkofer[14]).

Cholerabakterien werden nach A. Stutzer[15]) durch 0,02proc. Schwefelsäure bald getödtet, während dadurch bleierne Wasserleitungsröhren gar nicht, eiserne nur unbedeutend angegriffen werden.

Abtödten der Cholerabacillen im Wasser. Nach Versuchen von A. H. Nijland[16]) lässt sich Badewasser, welches Cholera-

---

1) Apothekerztg. 1892 S. 221.
2) Analyst 18 S. 125.
3) Archiv der Pharm. 230 S. 705; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 649.
4) Zeitschrift f. physiol. Chemie 16 S. 445.
5) Pharm. Rundschau 1893 S. 130.
6) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 319; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 355.
7) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 395.
8) Centralbl. f. Bakteriol. 1893 S. 353.
9) Centralbl. f. Bakteriol. 1893 S. 313.
10) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 432.
11) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 27.
12) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 121.
13) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 203.
14) Archiv f. Hygiene 18 S. 1.
15) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 116.
16) Archiv f. Hygiene 18 S. 335.

keime enthält, unschädlich machen durch Zusatz von 5 Milligrm. Sublimat und Waschen mit Sublimatseife. (Vgl. S. 485.)

Die Verbreitung des Typhus durch Brunnenwasser ist nach F. Spaet[1]) zweifelhaft. — L. Eisenlohr u. L. Pfeiffer[2]), sowie A. Schuster[3]) sind ebenfalls dagegen.

Das Verhalten von Bakterien in verschiedenen Wässern prüfte A. Schwalm[4]), indem er verschiedene Bakterien in sterilisirtes dreimal destillirtes Wasser, in Leitungswasser und in ein weiches Brunnenwasser brachte; letztere enthielten Milligramm im Liter:

| | Leitungswasser | Brunnenwasser |
|---|---|---|
| Gesammtrückstand | 370 | 180 |
| Salpetersäure | 0 | 20 |
| Ammoniak, Phosphorsäure | 0 | 0 |
| Chloride | 17 | 22 |
| Organisch ($KMnO_4$ erf.) | 0,8 | 0,5 |
| Härte | 14° | 3° |

Je 25 Kubikcentim. wurden im Kölbchen sterilisirt, dann mittels einer sterilisirten Platinnadel mit einer kaum sichtbaren Menge einer jedesmal anderen Bacillenkultur versetzt und wiederholt damit umgeschüttelt, um möglichst die Keime zu vertheilen. Nach Verlauf einer Stunde wurden dann mit je 1 Kubikcentim. der Kulturflüssigkeiten und Nährgelatine Kulturplatten angelegt. Folgende Tabelle (S. 483) zeigt die Ergebnisse. Zusatz von Nährgelatine zu destillirtem Wasser begünstigt im Allgemeinen noch die Entwicklung der Keime. — Das Wasser eines Brunnens, der wenig benutzt wird und z. B. nur eine Familie zu versorgen hat, wird in diesem öfter wiederkehrenden Zustande der Ruhe, welcher dem Wachsthum der Keime sehr förderlich ist, eine gewaltige Menge Bakterien liefern. Es könnte also ein solches Wasser, wenn man es vom Standpunkte der Colonienzählung aus beurtheilen will, als ein sehr schlechtes gelten, während es doch in Wirklichkeit keinerlei äusserliche Verunreinigungen aufgenommen hat und in hygienischer Beziehung ganz unbedenklich ist. Da ferner im destillirten Wasser die organische Substanz chemisch nicht mehr nachweisbar ist, und dennoch gewisse Bakterienarten sich in ausserordentlicher Weise darin zu vermehren vermögen, wie z. B. die Fäulnissorganismen: Bacillus cavi cida, Bacterium coli commune, Bacillus ureae, so ist es ganz ungerechtfertigt, aus der Anwesenheit dieser Bakterien auf das Vorhandensein organischer Substanz zu schliessen und somit ein Trinkwasser, welches sich nach der chemischen Untersuchung als brauchbar erwiesen hat, nach dem bakteriologischen Befunde als fragwürdig hinzustellen.

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 255.
2) Archiv f. Hygiene 17 S. 647.
3) Archiv f. Hygiene 17 S. 497.
4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893.

| | am 1. Tage | nach 3 Tagen | nach 6 Tagen | nach 14 Tagen | nach 21 Tagen |
|---|---|---|---|---|---|
| Destillirt. Wasser. | | | | | |
| Bacillus aquat. . . | 0 | 100 | 97 200 | unzählig | unzählig |
| „ cav. cid. . | 45 900 | 76 500 | unzählig | 135 000 | 72 900 |
| Bacterium col. com. . | 126 000 | unzählig | unzählig | unzählig | unzählig |
| Bacillus diffus. . . | 3 | 0 | 2470 | 37 800 | 43 200 |
| „ fluor. put. . | 3600 | 118 800 | 97 200 | 57 240 | 48 600 |
| „ polym. . . | 1800 | 250 | 32 400 | 55 300 | 760 |
| „ radic. . . | 60 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| „ ureae . . | 54 000 | 64 800 | 32 400 | 40 500 | 37 260 |
| „ violac. . . | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| Leitungswasser. | | | | | |
| Bacillus aquat. . . | 195 | 24 | 7 | 0 | 0 |
| „ cav. cid. . | 820 | 374 | 120 | 22 | 10 |
| Bacterium col. com. . | 1210 | 1120 | 209 | 14 | 5 |
| Bacillus diffus. . . | 11 | 3 | 17 760 | 3840 | 310 |
| „ fluor. put. . | 118 | 4 | 1 | 2 | 0 |
| „ polym. . . | 43 | 43 | 1040 | 21 | 7 |
| „ radic. . . | 316 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| „ ureae . . | 1450 | 460 | 112 | 1 | 0 |
| „ violac. . . | 3 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| Brunnenwasser. | | | | | |
| Bacillus aquat. . . | 74 530 | 91 800 | 64 800 | 48 600 | 28 620 |
| „ cav. cid. . | 6900 | 960 | 138 | 37 | 4 |
| Bacterium col. com. . | 86 400 | 162 000 | 98 820 | 81 200 | 57 600 |
| Bacillus diffus. . . | 22 140 | 45 360 | 162 000 | 135 000 | 65 300 |
| „ fluor. put. . | 64 800 | 161 800 | 118 800 | 124 200 | 135 000 |
| „ polym. . . | 14 520 | 158 000 | 46 980 | 59 400 | 51 300 |
| „ radic. . . | 16 200 | 1200 | 900 | 600 | 600 |
| „ ureae . . | 43 200 | 9000 | 22 320 | 12 000 | 12 000 |
| „ violac. . . | 19 | 6000 | 2 | 1 | 0 |

Grundlagen der hygienischen Beurtheilung des Wassers bespricht M. Gruber[1]). Die Untersuchung einzelner Wasserproben hat überhaupt nur Werth, wenn und insofern sie uns Aufschluss über Dinge gibt, die wir bei der örtlichen Untersuchung nicht ohne Weiteres wahrnehmen können, besonders über den Reinheitszustand des Bodens. Er ist der Meinung, dass die bakteriologische Brunnenwasseruntersuchung in ihrer jetzigen Form aufzugeben sei, weil sie nichts lehrt und zu vielerlei Einflüsse ihr Ergebniss trüben[2]).

Bakteriologische Wasseruntersuchung. Schlammwasser von der Sandwäsche der Altonaer Wasserwerke enthielt einen dem Choleravibrio ähnlichen Kommabacillus, welchen F. Kiessling[3]) eingehend untersuchte. Derselbe scheint im Flusswasser öfter vorzukommen, was bei bakteriologischen Untersuchungen wohl zu beachten ist.

1) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 415.
2) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung; 2. Aufl. S. 37 u. 272.
3) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 S. 430.

Bakteriologische Wasseruntersuchung. R. Burri[1]) beschreibt zwei neue aus Rheinwasser isolirte Bakterien.

Zwei neue in Wasser gefundene Kommabacillenarten untersuchte Bonhof[2]). Bei der bakteriologischen Prüfung lieferten dieselben Colonien, die eine so auffallende Aehnlichkeit mit Choleracolonien hatten, dass Jeder, der sie sah, sie für typische Choleracolonien erklärte. J. Kuprianow[3]) untersuchte die Milchsäurebildung dieser verschiedenen Vibrionen.

Neuen Wasser-Vibrio, der die Nitrosoindolreaction liefert, auch sonst dem Cholera-Vibrio sehr ähnlich ist, untersuchte M. Neisser[4]); er nennt ihn Vibrio Berolinensis. C. Günther[5]) stellte besonders die pathogenen Wirkungen desselben für Meerschweinchen fest.

Cholerabakterien ähnlicher neuer Bacillus wurde von E. Weibel[6]) in einem Brunnenwasser gefunden. Zwei weitere Arten im Wasser der Weichsel bez. in einem Brunnen gefunden beschreiben O. Bujwid und Orlowski[7]) als Bacillus chlorides $\alpha$ und $\beta$, so dass jetzt schon eine ganze Anzahl Bakterien bekannt sind, welche nur durch längere sorgfältige Beobachtung von dem Choleraerreger unterschieden werden können.

Pigmentbakterien. Zwei, blaue Farbstoffe erzeugende Bakterien fand O. Voges[8]) im Wasser der Kieler Grundwasserversorgung. — Einen, gelbe verflüssigende Colonien bildenden Bacillus beobachtete A. B. Griffiths[9]) im Regenwasser.

Bakterienzählung und Wasserbeurtheilung. G. W. Chlopin[10]) verglich das Oxydationsverfahren mit den beiden Normen von Lewy (Bestimmung der Mikroorganismenzahl und Coefficient der Sauerstoffveränderung). Von 25 Untersuchungen gaben nur in zwei Fällen, bei einem sehr reinen Quellwasser, alle drei Methoden unter einander und mit der Wirklichkeit übereinstimmende Resultate. Im Allgemeinen gibt es keine bestimmten Beziehungen zwischen dem Coefficienten der Sauerstoffveränderung und der Zahl der Bakterien. So schwankte z. B. die Zahl der Bakteriencolonien bei einem verhältnissmässig kleinen Lewy'schen Coefficienten von 0,07 bis 0,08 zwischen 68 (Quellwasser) und 116 000 (Flusswasser). In einem anderen Falle schwankte der Coefficient zwischen 0,08 und 0,59 bei 2000 Bakteriencolonien im Kubikcentimeter Wasser. Es lässt sich auch keine Regelmässigkeit bei ein und derselben Quelle, falls das Wasser zu verschie-

1) Archiv f. Hygiene 19 S. 1.
2) Archiv f. Hygiene 19 S. 248.
3) Archiv f. Hygiene 19 S. 282.
4) Archiv f. Hygiene 19 S. 194.
5) Archiv f. Hygiene 19 S. 214.
6) Centralbl. f. Bakteriol. 1893 S. 117.
7) Centralbl. f. Bakteriol. 1893 S. 120.
8) Centralbl. f. Bakteriol. 13 S. 301.
9) Bullet. soc. chim. 7 S. 332.
10) Wratsch 1893 S. 328; Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 201.

denen Jahreszeiten untersucht worden war, aufweisen. Die Bakterienzählung ist nach Chlopin das unzuverlässigste Merkmal für die Brauchbarkeit eines Wassers. Der Coefficient von Lewy kann oft zu groben Fehlern führen. Sicherer als diese beiden Proben ist die alte Methode mittels übermangansauren Kalium.

Bakteriengehalt des Badewassers. M. Edel[1]) findet, dass beim Baden von 90 bis 110 Personen im Schwimmbassin im Durchschnitt jede Person 26 bis 28 Milliarden Keime an das Badewasser abgespült hatte[2]). Ein Fussbad lieferte 180 Millionen Keime.

Einfluss des Lichtes auf Bakterien und die Selbstreinigung der Flüsse. Nach H. Buchner[3]) tödtet Licht die Bakterien. Typhusbacillen im Wasser vertheilt, in Schalen dem Sonnenlicht ausgestellt, waren nach 6 Stunden sämmtlich getödtet, während eine gleiche Probe, im Dunkeln aufbewahrt, eine Vermehrung von 7600 auf 13 200 zeigte. Ein $2^1/_2$stündiger Versuch ergab:

| | belichtet | dunkel |
|---|---|---|
| Aussaat . . . | 30 140 | 21 240 |
| Nach $2^1/_2$ Stunden | 0 | 25 400 |

Ein Versuch mit Bac. pyocyaneus gab im directen Sonnenlicht:

| Zeit nach Beginn | B. pyocyaneus belichtet | B. pyocyaneus dunkel |
|---|---|---|
| 0 Minuten | 142 000 | 135 000 |
| 5 | 106 000 | — |
| 10 | 98 400 | — |
| 15 | 77 000 | — |
| 20 | 54 400 | — |
| 25 | 66 000 | — |
| 30 | 42 600 | — |
| 35 | 20 200 | — |
| 40 | 10 600 | — |
| 45 | 8 400 | 150 000 |

Dementsprechend enthielt z. B. Wasser der Isar Vormittags 10 104 und Nachmittags nur 188 Bakterien.

Einfluss niederer Temperatur auf Bakterien. Nach J. Forster[4]) wachsen nur wenig Bakterienarten bei 0°, welche jedoch allgemein verbreitet sind. Bei 0° wachsende Bakterien fanden sich z. B. im Kubikcentimeter

| | |
|---|---|
| Canalwasser . . . . . . . . . . . . | bis 2000, |
| Wasser aus Gräben zwischen Wiesen . . | unzählbar, |
| Handelsmilch . . . . . . . . . . . | bis 1000, |
| Gartenerde . . . . . . . . . . . | bis 140 000, |
| Strassenschmutz . . . . . . . . . . | unzählbar. |

1) Archiv f. Hygiene 19 S. 225.
2) Vgl. das Wasser aus Waschanstalten. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer (Berlin, J. Springer), S. 61.
3) Archiv f. Hygiene 17 S. 179.
4) Centralbl. f. Bakteriol. 12 S. 431.

Ebenso fanden sich solche Bakterien in grosser Zahl an der Oberfläche von Süsswasserfischen und besonders im Wasser der Nord- und Zuidersee und auf Seefischen. Die Bakterien, welche sich bei 0° vermehren, sind aber nicht nur im Winter, sondern auch während der warmen Jahreszeit vorhanden. — Für die Conservirung von Fischen soll man daher entweder noch niedrigere Temperatur oder trockne kalte Luft verwenden.

Keimgehalt von Mineralwasser. Nach Siedler[1]) enthalten sowohl die auf Flaschen gefüllten natürlichen Mineralwässer als auch die künstlichen oft erhebliche Mengen Bakterien, so dass z. B. Emser Krähnchen 14 490, Friedrichshaller Wasser 12 600, Hunyadi-Janos 9450, Egerer Salzbrunnen 5 Keime enthielten. Die Bedeutung des Keimgehaltes ist auch hier überschätzt worden. Der Schwerpunkt der Beurtheilung muss auf die Entwickelung der pathogenen Bakterien gelegt werden. — Die Ursache des Keimgehaltes des künstlichen Selterswassers ist besonders in dem grossen Keimgehalt der zur Herstellung der Wässer benutzten Salzlösungen zu erblicken. Hieraus geht aber hervor, dass gerade die aus destillirtem Wasser und chemisch reinen Salzlösungen bereiteten Mineralwässer, bei welchen eine Infection durch pathogene Keime durchaus ausgeschlossen ist, einen hohen Keimgehalt zeigen müssen. Um den Keimgehalt der künstlichen Mineralwässer herabzumindern, hat man neuerdings versucht, destillirtes Wasser und sterilisirte Lösungen und zur Füllung sterilisirte Flaschen zu verwenden. Das erhaltene Wasser erwies sich als ein sehr keimarmes.

Eisenhaltige Mineralwässer lassen nach G. Tolomei[2]) in verschlossenen Flaschen das Eisencarbonat als Oxyd fallen, wenn sie Eisenbakterien, Leptorix ochrocea enthalten. Der Eisengehalt bleibt, wenn diese Bakterien fehlen.

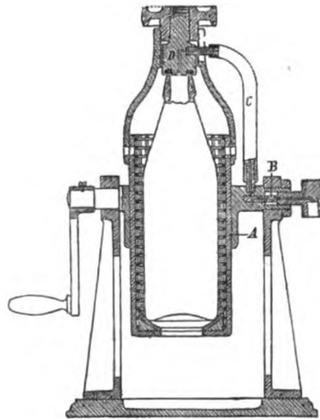
Künstliches Mineralwasser. Nach H. Hübner (D. R. P. Nr. 67 924) haben künstliche Mineralwässer den Fehler, dass sie wegen ihres Luftgehaltes die Kohlensäure nicht fest gebunden halten und ausserdem bedeutend mehr Bakterien enthalten, als dies von natürlichem Mineralwasser geschieht. Diese Uebelstände sollen auf folgende Weise vermieden werden. Nachdem man die zu verwendenden Salze im Wasser gelöst hat, bringt man dieses zum Kochen und erhält es so lange darin, bis man annehmen kann, dass alle Luft entfernt ist. Dann lässt man die Lösung direct in ein mit Kohlensäure gefülltes, luftdichtes Bassin fliessen und darin erkalten. Hierauf erst sättigt man das Wasser in bekannter Weise mit Kohlensäure.

Mineralwasser in Flaschen. Nach E. Th. Förster (D. R. P. Nr. 67 629) dient Behälter *A* (Fig. 101) zur Aufnahme der Flasche und ist zum Schwingen um seine Querachse eingerichtet. Der eine Drehzapfen ist mit einem Kanal *B* versehen, durch den das be-

1) Pharm. Centralh. 1892 S. 745.
2) Atti d. R. Acc. de Lincei 1893 S. 144.

treffende Gas eintreten kann, um durch Schlauch *C* und Stopfen *D* in das Innere der Flasche zu gelangen, nachdem diese in den Behälter *A* eingesetzt und durch Anziehen des Stopfens *D* luftdicht verschlossen worden ist. Um ein Entweichen des eingepressten Gases beim Herausnehmen der Flasche unmöglich zu machen, dreht man dieselbe vorher mit dem Hals nach unten, so dass eine im Innern befindliche Glaskugel sich gegen die Oeffnung legt und diese luftdicht abschliesst.

Fig. 101.




Vorrichtung zum Sättigen von Wasser mit Kohlensäure von G. Ochs (D. R. P. Nr. 68239).

Wasserversorgung von Yokohama und Tokia beschreibt Ph. Forchheimer[1]; — Wasserwerk der Stadt Belgrad O. Smreker[2]) und M. F. Gutermuth[3]) die Aachener Wasserwerksstation Brandenburg.

Wasserversorgung kleinerer Städte bespricht J. Thometzek[4]).

Die neuen Filteranlagen für die Wasserversorgung Hamburgs beschreibt F. A. Meyer[5]). — Ueber den Filterbetrieb wird folgende Bemerkung gemacht:

„In Hamburg ist auf Veranlassung des Medicinalcollegiums vor einigen Monaten für den Filterbetrieb vorgeschrieben und noch in strengem Gebrauche, dass ein Filter von dem Momente seiner Inbetriebnahme ab bis zur Ausschaltung continuirlich mit genau 64 Millim. Filtergeschwindigkeit für die Stunde und nicht mehr und nicht weniger arbeiten muss, ganz gleichgültig, ob der zeitweilige Wasserconsum das verlangt oder nicht, und ferner, dass von einem frisch gereinigt wieder in Betrieb gesetzten Filter erst dann Wasser für die Versorgung abgegeben werden darf, wenn das hygienische Institut solches als zulässig erklärt hat. Die Folge dieser Vorschriften ist einmal, dass jede Arbeitsperiode eines Filters von vornherein um 24 Stunden verkürzt wird und sodann, dass ein grosser Ueberschuss an filtrirtem Wasser, soweit dieses nämlich die momentanen Ansprüche des Consums übertrifft, 50 Meter hoch gepumpt werden muss und dann nutzlos abfliesst. So kann es zu gewissen Zeiten, z. B. bei sehr schmutzigem Rohwasser vorkommen, dass die nutzbare Arbeitsperiode eines Filters auf die Hälfte der ganzen Arbeitsperiode desselben eingeschränkt wird und man Tage lang Geld und Arbeit nutzlos opfern muss. Jedes Filter hat 7650 Quadratmeter Fläche und liefert, nach der obigen Vorschrift be-

---

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. *178 u. 1547.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. *577.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. *1538.
4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 264.
5) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. *1 u. 701.

trieben, rund 12 000 Kubikmeter Wasser in 24 Stunden, so dass Werkes nur solche tägliche Variationen zulassen kann, währen schwankungen unter den einzelnen aufeinander folgenden Tagen meinen doch in sehr viel engeren Grenzen bewegen. Die Folge is Werk für den Tag nur genau für ein Vielfaches von 12 000 Kubi kann und man an vielen Tagen ein annähernd so grosses Quantu pumpen muss. Diese Bestimmungen werden nun aus den seit Werkes, also seit Ende Mai 1893 gesammelten Erfahrungen de Institutes über den Filtrationsprocess abgeleitet, und für die är nirung genügt das, mag man an anderen Orten auch erfahr man will."

Wasserversorgung Wiens. J. Röttinge neue Vorschläge zur Erweiterung der Anlage, V. Berd triebsresultate der Jahre 1886 bis 1890. Darnach schv giebigkeit der Kaiserbrunnen und Nixensteiner Quelle i. J. 1 201 604 und 1 767 164 Hektoliter täglich. Analysen de gaben (Milligrm. im Liter):

| Bestandtheile | der Kaiserbrunnenquelle im Mittelwerth | der Stixensteinerquelle | der Quellen beim grossen Höllenthale | der Singerinquelle | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ammoniak | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Kali | 0,6 | 4,3 | 8,0 | Sp. | |
| Natron | 2,1 | | | 0,1 | |
| Kalk | 60,9 | 104,9 | 58,3 | 45,0 | |
| Magnesia | 8,8 | 17,2 | 7,1 | 5,8 | |
| Eisenoxyd | Sp. | Sp. | Sp. | Sp. | |
| Kieselsäure | 1,8 | 2,5 | 2,9 | 4,0 | |
| Thonerde | 0 | 0 | 0 | 1,9 | |
| Schwefelsäure | 6,0 | 18,7 | 2,6 | 6,5 | |
| Chlor | 0,9 | 2,0 | 0,6 | 0,1 | |
| Alkalisulfate | 0 | 0 | 8,0 | 0 | |
| Phosphorsäure | 0 | 0 | 0 | Sp. | |
| Kohlensäure | 138,9 | 193,0 | 106,3 | ? | |
| Organisch | 4,2 | 6,0 | Sp. | 1,4 | |
| Trockenrückstand | 138,7 | 260,2 | 128,2 | 149,0 | 1 |
| Glührückstand | 134,5 | 254,2 | ? | ? | |
| Härtegrade | 7,3° | 12,9° | 6,8° | 5,3° | |

Das Wasserwerk von Leeuwarden, Niederla H. P. N. Halbertsma[3]). Das einem Binnensee entno wird mit Aluminiumsulfat versetzt, etwa 0,1 Kilogrm. meter; dasselbe enthielt vor (I) und nach (II) der Reinig im Liter):

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 125.
2) Gesundheitsingen. 1893 S. 350.
3) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 688.

| | I | II |
|---|---|---|
| Aufgelöste feste Stoffe | 650 | 714 |
| Kalk | 67 | 94 |
| Magnesia | 44 | 43 |
| Thonerde | 0 | Sp. |
| Schwefelsäure | 95 | 146 |
| Chlor | 235 | 230 |
| Kochsalz | 388 | 379 |
| Nitrose Verbindungen | Sp. | 0 |
| Ammoniak | 0,3 | 0,2 |
| Kalipermanganat zur Oxydation erf. | 70 | 38 |

Das Aluminiumsulfat wird in 2 dazu bestimmten Becken von je 10 Kubikcentim. Inhalt in 6 Th. Wasser aufgelöst. Die kleinen Alaunpumpen saugen diese Auflösung aus den Becken und drücken dieselbe über ein offenes Standrohr hin in die Entlastungsröhren der Filterpumpen, wodurch eine vollkommene Vermischung stattfindet. Diese Pumpen werden von den Pumpmaschinen getrieben und machen somit eine gleiche Anzahl Hübe wie die Filterpumpen, so dass die Menge hinzugefügten Alauns proportional der Menge des aufgepumpten Seewassers ist. Ausserdem kann die Menge der Alaunauflösung durch einen Umlaufkrahn geregelt werden, welcher mit einem Zeiger zum Anweisen des Grades der Oeffnung versehen ist. Dann fliesst das Wasser über Cascaden in die Niederschlagbecken, kommt dadurch also einige Augenblicke mit der Luft in Berührung. Der Alaun scheidet die moorigen Theile aus dem Wasser aus; man lässt diese auf den Boden sinken und zapft das darüber verbleibende hellere Wasser auf die Sandfilter ab. Zu diesem Zweck sind die Niederschlagbecken höher gelegt als die Filter. Nachdem das Wasser diese Sandfilter durchflossen hat, sammelt es sich in dem Reinwasserkeller unter der Maschinenkammer und wird daraus durch die Hochdruckpumpen aufgesogen und durch den Hauptdruckwindkessel in der Druckrohrleitung nach dem Wasserthurm gedrückt. Die Filterbetten bestehen aus folgenden wagerechten Schichten, von oben beginnend:

| | | |
|---|---|---|
| 20 | Centim. | feiner (Dünen-) Sand, |
| 20 | „ | grober Flusssand, |
| 10 | „ | Seemuscheln, |
| 10 | „ | feiner Kies und |
| 10 bis 20 | „ | grober Kies. |

Sandfiltration. Das Kaiserl. Gesundheitsamt in Berlin stellt an Sandfilterbetrieb folgende Forderungen:

1. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass das zur Entnahme dienende Gewässer (Fluss, See u. dgl.) so viel als möglich vor Verunreinigung durch menschliche Abgänge geschützt wird; namentlich ist das Anlegen von Fahrzeugen in der Nähe der Entnahmestelle zu verhüten.

2. Da die Sandfilter ein vollkommen keimfreies Wasser nicht liefern, sondern ihre Leistungsfähigkeit im Zurückhalten der Mikroorganismen, auch der Choleraekeime, nur eine beschränkte ist, darf der Anspruch an die Filter nicht über ein bestimmtes Maass hinaus erhöht werden.

3. Die Filtrationsgeschwindigkeit darf 100 Millim. in der Stunde nicht überschreiten.

4. In solchen Orten, wo der Wasserverbrauch so hoch ist, dass die hiernach zulässige Filtergeschwindigkeit überschritten wird, muss alsbald für Abhülfe gesorgt werden. Dies geschieht entweder durch Einschränkung des Wasserverbrauchs, in welcher Hinsicht die Einführung von Wassermessern für die einzelnen Häuser zu empfehlen ist, oder durch Vergrösserung der Filterfläche, bezw. Neuanlage weiterer Sandfilter.

5. Undurchlässig gewordene Filter dürfen nur soweit abgetragen werden, dass eine Sandschicht von mehr als 40 Centim. Stärke zurückbleibt.

6. Das erste, von einem frisch angelassenen, bezw. mit frischer Sandschicht versehenen Filter ablaufende Wasser ist, weil bakterienreich, nicht in den Reinwasserbehälter, bezw. in die Leitung einzulassen.

7. Die Leistung der Filter muss täglich durch bakteriologische Untersuchungen überwacht werden. Erscheinen im Filtrat plötzlich grössere Mengen oder ungewohnte Arten von Mikroorganismen, so ist das Wasser vom Verbrauch auszuschliessen und Abhülfe zu schaffen. Es empfiehlt sich sogar, das Filtrat eines jeden einzelnen Filters gesondert zu untersuchen.

8. Die sorgfältige Beobachtung vorstehender Erfahrungssätze setzt die Gefahr des Uebertritts von Cholerakeimen in das Leitungswasser auf ein möglichst geringes Maass herab, wie dies neuerdings durch das Beispiel von Altona im Vergleich zu Hamburg in grossem Maassstab erwiesen worden ist.

Wasserfiltration und Cholera. R. Koch[1]) meint, dass die Filtration praktisch genüge, wenn sie so ausgeführt werde, wie in Altona. Er fordert für Filterwerke:

1. Die Filtrationsgeschwindigkeit von 100 Millim. in der Stunde darf nicht überschritten werden. Um dies durchführen zu können, muss jedes einzelne Filter mit einer Einrichtung versehen sein, vermittels welcher die Wasserbewegung im Filter auf eine bestimmte Geschwindigkeit eingestellt und fortlaufend auf das Einhalten dieser Geschwindigkeit controlirt werden kann.

2. Jedes einzelne Filterbassin muss, so lange es in Thätigkeit ist, täglich einmal bakteriologisch untersucht werden. Es soll daher eine Vorrichtung haben, welche gestattet, dass Wasserproben unmittelbar nach dem Austritt aus dem Filter entnommen werden können.

3. Filtrirtes Wasser, welches mehr als 100 entwicklungsfähige Keime im Kubikcentimeter enthält, darf nicht in das Reinwasserreservoir geleitet werden. Das Filter muss daher so construirt sein, dass ungenügend gereinigtes Wasser entfernt werden kann, ohne dass es sich mit dem gut filtrirten Wasser mischt.

Vollständigen Schutz bieten aber auch die besten Filterwerke nicht, man sollte daher möglichst die Gewinnung von Quell- oder sog. Grundwasser anstreben[2]).

Wirkung von Sandfiltern untersuchte W. Kümmel[3]). Er zeigt zunächst, dass zwei Typhusepidemien in Altona in keiner Beziehung stehen zu der Anzahl der Keime des filtrirten Elbwassers. — In den Absatzbehältern von den Filtern geht die Keimzahl erheblich zurück. — Bei einer Versuchsreihe wurde mit den Filtern so gearbeitet, dass sie gleichzeitig mit dem abgelagerten Wasser beschickt werden konnten und zwar das eine mit 50 Millim., das zweite mit 100 und das dritte mit 200 Millim. Geschwindigkeit. Wenn das Wasser mit 200 Millim. Geschwindigkeit seine Filtrirschicht in 8 Stunden durchfliessen kann, so

---

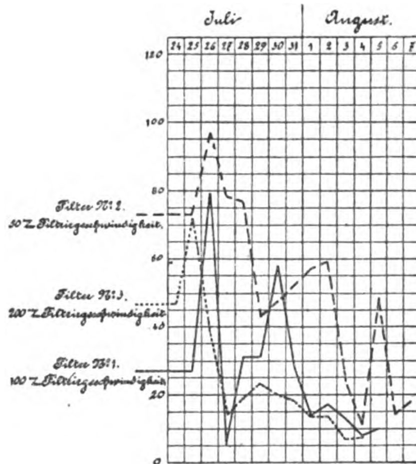
1) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 393.

2) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 2. Aufl. S. 242.

3) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 161 u. 612.

wurde die Probe des Filtrates 8 Stunden später als die Probe des Rohwassers genommen, während die Probe des Filtrates aus dem Filter mit 50 Millim. Geschwindigkeit erst in 4 × 8, also in 32 Stunden genommen wurde, in der Voraussetzung, dass das Wasser als ein gleichmässig horizontaler Körper durch den Filterboden durchsinkt und nach einer bestimmten Zeit erst an der Stelle ankommt, wo er es schöpfte, nämlich unterhalb der Sandhöhe und an einer unterhalb des Filtermaterials gelegenen Stelle. Dieser Versuch hat vom 24. Juli bis zum 7. August gedauert. An diesem Tage versagte das erste Filter mit 200 Millim. Geschwindigkeit und wurde deshalb nicht mehr weiter gearbeitet. Der Versuch ergibt, dass, wenn man überhaupt von einem Unterschied reden kann, das Wasser von 50 Millim. Geschwindigkeit unbedingt mehr Keime enthält als das von 100, und auch mehr Keime als das von 200. — Versuche über den Keimgehalt der Filterschicht eines 30 Jahre alten Filters ergaben im Kubikcentimeter an der Sandoberfläche 4 Millionen Keime, 10 Millim. tiefer nur 1 038 000 Keime, 25 Millim. von der Oberfläche 756 000 Keime, 50 Millim. 210 000, 250 Millim. 98 500, 500 Millim. tief 56 700, an der Oberfläche der Kiesschicht 70 300 und in der Kiesschicht 24 800 Keime. Das Wasser, das man durch das Filter durchfiltrirt hatte, enthielt bei den unmittelbar vorher entnommenen Proben unter 20 Keime. Am 11. Nov. 1890 wurde bei einem neuen Filter gefunden, dass an der Oberfläche des Sandes 11 970 000 Keime waren. Der Sand unmittelbar über dem Kies hatte 48 000 Keime, gegen 70 400 in den ganz alten Filtern. Im Kies fand man 16 600, im Filter von 1859, wo also der Kies seit 1859 nicht gerührt war, 24 900. — Hebt man von einem Filter die üblichen 25 oder 30 Millim. Sand ab und beschickt dann das Filter wieder wie gewöhnlich mit filtrirtem Wasser von unten und später mit geklärtem Wasser oberhalb der Sandfläche, so muss es einen sehr wesentlichen Unterschied machen, ob das Wasser viel oder wenig erdige Beimengungen enthält. Will man bei einem Filter das Filtrat unmittelbar nach der Reinigung untersuchen, so muss man dies bei 1800 Millim. Dicke der Filterschicht und 100 Millim. Geschwindigkeit 18 Stunden nach der Inbetriebnahme des Filters thun. Es wurde

Fig. 102.




1891. Keimgehalt des filtrirten Wassers bei gleichem Rohwasser und verschiedener Filtrirgeschwindigkeit.

jedesmal noch 2 Stunden länger gewartet und das Wasser nach 20 Stunden untersucht. In einem Falle wurden 8 Keime, ein zweites Mal 21 Keime und das dritte Mal 19 Keime gefunden, also Zahlen, die man als befriedigend betrachten kann, so dass thatsächlich das, was man vielerorten für nöthig hält, die ersten paar Tage das Wasser weglaufen zu lassen, beim Elbwasser nicht nöthig erscheint, ohne dass man daraus schliessen musste, dass es nicht richtig wäre, dass man an anderen Orten das Wasser ruhig erst weglaufen lässt. Das liegt daran, dass im Elbwasser so viel schwebende thonige und lehmige Theile enthalten sind, dass in wenigen Stunden Ruhe schon wieder eine neue Schlammdecke auf den Filtern ist, während eine solche aus einem klaren, weniger durch Thon und Lehm verunreinigten Wasser sich erst nach längerer Zeit bilden wird.

Wasserfiltration. Piefke[1]) hält die Filtration des Flusswassers für ausreichend, die Städte vor grossen Epidemien zu schützen (vgl. J. 1892. 411). Das Sterilisiren des Wassers durch Erhitzen zum Sieden, selbst bei Gegenstromeinrichtungen, welche W. Siemens empfahl, würde für die Berliner Wasserwerke täglich 15 000 Mark kosten (vgl. S. 495).

Berliner Leitungswasser untersuchte B. Proskauer[2]); er empfiehlt, jedes Filter für sich bakteriologisch auf seine Wirksamkeit zu prüfen.

Sandfilter. Nach C. Piefke (D. R. P. Nr. 70 513) erfolgt die Reinigung in der Weise, dass die Schlammdecke durch Stachelwalzen gelockert und von einem Wasserstrom überspült wird. Durch Einbau von wehrartigen Querwänden wird der Wasserstrom gleichmässig über das ganze Filter vertheilt. Die Stachelwalze ist mit einer durch Vorgelege angetriebenen Bürstenwalze versehen, welche die Schlammtheile abstreicht.

Sandfilter in Petersburg. Newawasser wird gegen Messingsiebe geworfen, um den Schwefelwasserstoff abzugeben, dann durch Sand filtrirt[3]).

Filter. Hohlkörper aus Kieselguhr und dergl. will H. Nordtmeyer (D. R. P. Nr. 68 260) durch ein eingesetztes Rohr oder eine Stange versteifen, damit sie weniger leicht zerbrechen. — Diese Berkefeld's Filter aus gebrannter Infusorienerde untersuchte M. Kirchner[4]). Darnach gibt dieses Filter nur für kurze Zeit ein keimfreies Filtrat. Zur Anwendung im Grossen ist es nicht geeignet, da seine Leistungsfähigkeit schnell abnimmt und nur durch häufig wiederholte, umständliche und bei der Brüchigkeit des Filters bedenkliche Reinigungsarbeiten wiederhergestellt werden kann.

1) Mittheil. des Vereins f. Gewerbfl. 1892 S. 257.
2) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 250.
3) Hygien. Rundschau 1893.
4) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 299.

Für Filter mit Gegenspülung empfiehlt R. Gerville (D. R. P. Nr. 68026) einen Mehrweghahn, um die Richtung des eintretenden Wassers umkehren zu können.

Das Filter des Oesterr. Vereins für Cellulosefabrikation (D. R. P. Nr. 66291), sowie das von H. J. E. Jensen und E. F. G. Busch (D. R. P. Nr. 71817) enthält zertheilten Zellstoff als Filtermittel.

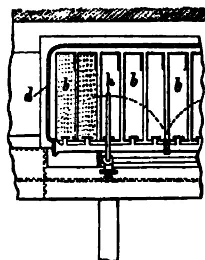
Filter der Automatic Filter Comp. (D. R. P. Nr. 66289) enthält eine bewegliche Sandschicht. — Filter von O. André (D. R. P. Nr. 70973).

Beim Filter von M. Weigel (D. R. P. Nr. 68410) sind die Filtrirkörper mit ihren senkrechten Filterwänden vom Boden des Apparats entfernt angeordnet. Der Auftrieb der Filtermasse wird zur gleichmässigen Ablagerung an jenen Wänden durch einen unter den Filtrirkörpern angeordneten Wassereintritt bewirkt.

Wasserreinigung. Die Vorrichtung von E. Devonshire (D. R. P. Nr. 68289) besteht aus einem drehbar gelagerten Behälter, an dessen innerem Umfange eine Anzahl durchlochter Platten so angebracht ist, dass zwischen ihnen und dem Behältermantel ein zur Aufnahme von Luft dienender Hohlraum verbleibt. Innerhalb des von den durchlochten Platten umschlossenen Raumes sind Roste angebracht, welche geneigt zur Drehachse des Behälters und so nahe bei einander stehen, dass die zwischen den Rosten befindlichen, zum Blankhalten der letzteren dienenden Eisenabfälle oder dergleichen bei jeder halben Umdrehung des Behälters auf die gegenüberliegende Seite des nächstliegenden Rostes fallen. In die untern Hohlräume wird Luft eingeführt.

Eisenhaltiges Grundwasser. Nach C. Piefke (D. R. P. Nr. 69640) erfolgt die Vertheilung des zu reinigenden, sowie des Spülwassers auf die mit rostartigen Böden versehenen und durch Zwischenwände in Zellen getheilten Rieseler *d* (Fig. 103) durch Siebkästen *b* mit Ueberfällen. Diesen Siebkästen wird nach einander das Spülwasser durch Schwenkrohre *h* zugeführt, welche je eine Anzahl Zellen bestreichen, so dass eine grosse Menge Spülwasser stets nur auf einen Theil des Rieselers wirkt. Das zu reinigende Wasser kann auch unmittelbar durch die Schwenkrohre besonderen Vertheilungsrinnen zugeführt werden, die vermittels Austrittsöffnungen das Wasser gleichmässig auf die einzelnen Siebkästen *b* vertheilen.

Fig. 103.




Charlottenburger Wasserwerke. Das aus dem etwa 20 Meter tiefen Brunnen entnommene Wasser wird über acht mit Koks gefüllte Piefke'sche Rieseler geleitet, dann auf Sandfilter, wo sich der Rest des ausgeschiedenen Eisenoxyds abscheidet.

Eisenhaltiges Grundwasser wird nach E. Rosenboom[1]) gelüftet, dann durch Sandsteinplatten filtrirt.

Grundwasser von Kiel untersuchte B. Fischer[2]). Das Gaardener und Schulensee-Wasserwerk der Stadt Kiel entnehmen das Wasser gemauerten Brunnen. Das Wasser enthält 0,4 bis 3,7 Milligrm. Eisenoxydul, welches durch Lüften und Filtriren abgeschieden wird. Brunnenwasser in Kiel enthält meist Ammoniak.

Wasserreinigung. Zur Verbesserung und Sterilisation des Flusswassers empfiehlt B. Krönke[3]) Zusatz von Kupferchlorür und Eisenvitriol. Es wurde dem rohen Elbwasser mit durchschnittlich 40 bis 50 000 Keimen im Kubikcentim. Kupferchlorür im Verhältniss von 1 Kupfer auf 200 000 Wasser und $^1/_{25000}$ Eisenvitriol (später $^1/_{50000}$) beigemischt, das nach 6 Stunden abgelassene Wasser mit $^1/_{150000}$ zu Milch gelöschtem Kalk versetzt, mittels eines mechanischen Rührens 1 Stunde lang durchgearbeitet, sodann $1^1/_2$ Stunden (bis zur völligen Abklärung) der Ruhe überlassen und unter Zurücklassen des geringen Niederschlages auf ein Filter von grobkörnigem Sande abgelassen. Das so gereinigte Wasser zeigte sich ganz klar, weniger gefärbt als das einfach filtrirte Leitungswasser, frei von Eisen und Kupfer und entwickelte auf Nährgelatine keine einzige Colonie mehr.

Zur Reinigung von Trinkwasser empfiehlt P. Siedler[4]) den Zusatz von Ferrodicarbonatlösung. Durch das sich abscheidende Eisenhydrat sollen die organischen Stoffe mit niedergerissen werden.

Geheimmittel zur angeblichen Wasserreinigung[5]). Die hygienischen Patronen von M. Fleckl in München sind kleine schmale Glasröhrchen, welche je 10 Grm. eines Invertzuckersyrups enthalten, der durch Saccharin noch etwas versüsst ist und dem durch Zusatz von Citronensäure ein saurer Geschmack gegeben ist. Der Syrup in den verschiedenen Röhrchen ist mit entsprechenden Aethern parfümirt (Himbeer, Erdbeer, Ananas, Orange, Citrone, Waldmeister) und im Einklang damit roth, röthlich, gelb, grün, gefärbt. — Der Sterilisator von Dietz in Crefeld stellt eine röthliche Flüssigkeit vor, die sich als eine geringe Menge freier Salzsäure, Weinsäure, Citronensäure und Saccharin enthaltender gewürzter Essig entpuppte.

Keimfreies Wasser. Nach Versuchen von M. Teich[6]) ist das von A. Babes angegebene Verfahren, durch Alaunzusatz keimfreies Wasser herzustellen, unbrauchbar.

Selbstthätiger Kochapparat für Wasser von C. A. Schmidt Söhne (D. R. P. Nr. 69 237); — Wassersterilisirapparat von O. Fromme (D. R. P. Nr. 70 164).

---

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. *241.
2) Zeitschrift f. Hygiene 13 S. 251.
3) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 513.
4) Apothekerztg. 1892 S. 185.
5) Pharm. Ztg. 1893 S. 469.
6) Archiv f. Hygiene 19 S. 62.

Wassersterilisiren. Der von der Firma David Grove in Berlin hergestellte Apparat zum ununterbrochenen Sterilisiren von Wasser ist nach Hock[1]) zweckentsprechend. — Wassersterilisirapparat von J. Strebel[2]), dgl. von Hennicke[3]) u. A.

Wasserleitungsrohre aus Blei. Wasser der Quellwasserleitung des Städtchens Calau in der Niederlausitz greift die Bleirohre an; es enthält im Liter

| | | |
|---|---|---|
| Rückstand . . . . . | 97 | Milligrm. |
| Chlor . . . . . . | 12 | „ |
| Kalk . . . . . . . | 18 | „ |
| Oxydirbarkeit ($KMnO_4$) . | 5 | „ |
| Ammoniak . . . . . | Spur | |
| Salpetrigsäure . . . . | 0 | „ |
| Salpetersäure . . . . | Spur | |

ferner freie Kohlensäure, welche bei der sehr geringen Härte (2,1°) des Wassers bleilösend wirkt. Da nur das Wasser bleihaltig ist, welches Nachts im Rohr gestanden hat, so genügt es nach Proskauer, Morgens etwa 10 Liter Wasser ablaufen zu lassen.

Wasser der Grundwasserleitung der Stadt Belgrad ist nach M. T. Lecco[4]) hart, enthält aber freie Kohlensäure. Bei Laboratoriumversuchen wurde Bleirohr etwas angegriffen[5]).

Eiserne Rohre werden nach R. Weber[6]) in einem mit faulenden Rinnsteininhalt verunreinigtem Boden angegriffen.

Zur Entfernung fester Schlammniederschläge aus Rohrleitungen will O. Hering (D.R.P.Nr. 67 368) Luft, Kohlensäure u. dgl. Gase in die Leitung einführen unter gleichzeitiger Spülung.

Dampfkesselspeisewasser. Dervaux's Kesselwasserreinigungsapparat hat sich nach S. Thomas[7]) nicht bewährt.

Fette im Dampfkessel. C. Cario[8]) berichtet über mehrere Fälle, in denen die Flammrohre Beulen erhielten, in Folge geringen Fettgehalts des Speisewassers.

Kesselsteinmittel von E. Marris in Burgdorf besteht nach C. Prüssing[9]) aus Stärke, Wasser und Paraffin.

Kesselsteinmittel von Blas, welches von Breitbarth & Co. in Breslau mit ihrem Apparate geliefert wird, der, in die Speiseleitung eingeschaltet, den Zweck hat, das Antikesselsteinmittel aufzu-

---

1) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. Sitzber. 1893 S. *68; Zeits[illegible] f. angew. Chemie 1893 S. *354.
2) Gesundheitsingen. 1893 S. *142.
3) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. *282 u. 653.
4) Chemztg. 1893 S. 1431.
5) Vergl. Ferd. Fischer: Chemische Technol[illegible] des Wass[illegible] schweig, Vieweg) S. 319.
6) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 552.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 535.
8) Zeitschrift d. internat. Verb. d. Dampfkesse[illegible] 189[illegible]
9) Thonindustrieztg. 1893 S. 473.

nehmen, welches durch das Speisewasser gelöst und auf diese Weise in den Kessel gebracht wird, hat nach W. Niemand[1]) folgende Zusammensetzung: 71 Th. kohlensaures Kalium, 21,5 Th. kohlensaures Natrium, 2,5 Th. Aetzkali, 3 Th. phosphorsaures Kalium, 0,5 Th. Schwefelkalium, 1,5 Th. Lindenholzkohle, anscheinend wesentlich Schlempekohle.

Gypshaltiges Wasser ist nach T. A. Glendinning[2]) für die Herstellung von Paleale geeignet.

Brauwasser der Urban'schen Brauerei in Prag hatte folgende Zusammensetzung (Milligrm. im Liter):

| | Januar | Mai |
|---|---|---|
| Abdampfrückstand | 151 | 147 |
| Kalk | 328 | 30 |
| Magnesia | 130 | 127 |
| Chlor | 46 | 85 |
| Schwefelsäure | 342 | 299 |
| Salpetersäure | Sp. | 13 |
| Ammoniak, Salpetrigsäure | 0 | 0 |
| Sauerstoff zur Oxydation d. Organ. | 0,8 | 0,9 |

Die damit erzeugten Biere lassen nach F. Chodounski[3]) in Farbe, Glanz und Geschmack nichts zu wünschen übrig.

**Eis.** Wärmediagramm verschiedener Stoffe bespricht R. Mollier[4]); für Berechnung von Eismaschinen beachtenswerth.

Regelung der Einspritzmenge bei Kältemaschinen nach L. Sterne und Th. R. Murray (D. R. P. Nr. 66 830).

Eismaschinentheile werden angegeben von der Sürther Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 65 531), der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen (D. R. P. Nr. 65 968), W. Osenbrück (D. R. P. Nr. 62 318), G. Krauschitz (D. R. P. Nr. 70 102 u. 71 342), V. Sedlacek (D. R. P. Nr. 69 320) und König-Friedrich-August-Hütte (D. R. P. Nr. 71 340), G. Behrend (D. R. P. Nr. 68 078 und 68 079), L. Koch (D. R. P. Nr. 70 202) und H. Lorenz (D. R. P. Nr. 70 674).

Theorie der Absorptions-Kältemaschinen bespricht R. Schöttler[5]), sowie Versuche mit Kältemaschinen.

Linde'sche Kältemaschinen und Kühlvorrichtungen beschreibt R. Diesel[6]). Die chemische Industrie bedient sich der Linde'schen Maschinen seit einer Reihe von Jahren. In erster Linie sind es die Anilinfabriken, in welchen die bei chemischen Vorgängen entstehende Wärme zu beseitigen ist. Für die Oel- und Fettindustrie gewinnen die Kältemaschinen täglich an Bedeutung. In den Stearinfabriken wird durch die Kälte die Stearinsäure von der flüssig

1) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 542.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 124.
3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbr. 1893 S. 651.
4) Verhandl. d. Vereins zur Beförder. d. Gewerbfl. 1892 S. 160.
5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 185 u. 1153.
6) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. *117 u. *149.

bleibenden Oelsäure getrennt, in den Mineralölraffinerien das Paraffin aus dem Paraffinöl ausgeschieden. Ferner arbeiten Linde'sche Maschinen mit — 20° bis — 25° zur Ausscheidung von Schwefelsäuremonohydrat aus Schwefelsäure, mit — 30° zur Ausscheidung gewisser ätherischer Oele u. s. w.

Versuche mit einer Ammoniakeismaschine von L. Seyboth[1]) ergaben für 1 Kilogrm. Dampfverbrauch 149 bis 481 W.-E. Kälte oder für 1 ind. Pferdest. 1576 bis 4976 Kälteeinh.

Schwefligsäure-Eismaschine von Pictet[2]) für die Pferdest. 1028 bis 2296 Kälteeinh.

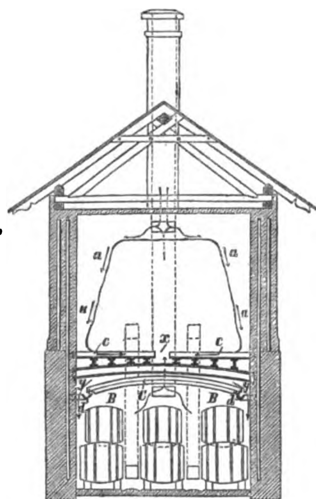
Kohlensäure-Eismaschine von Raydt[3]).

Klareisapparat; nach J. Price und M. C. Bannister (D. R. P. Nr. 71150) wird das Wasser in den Gefrierzellen in Bewegung erhalten.

Gefrierapparat. Nach P. M. F. Laurent (D. R. P. Nr. 68073) sind mehrere Pfannen, in welchen die Eisplatten gebildet werden sollen, übereinander angeordnet und werden von dem in Sprühregenform herabfallenden Wasser der Reihe nach durchströmt.

Verdunstungskühlapparat. Nach O. Engel (D. R. P. Nr. 66826) wird atmosphärische Luft in einen Hohlkörper geblasen, welcher durchlässige Wände besitzt, über welche, der Luft entgegengesetzt strömend, die zu kühlende Flüssigkeit fein vertheilt herabrieselt, um so in innige Berührung mit der Luft zu kommen.

Fig. 104.




Gefrierapparat zur Herstellung von Speiseeis von M. Hübner (D. R. P. Nr. 69425).

Eisschränke von L. Biber (D. R. P. Nr. 65288), A. M. Tippner (D. R. P. Nr. 70316), Th. Schoppe (D. R. P. Nr. 67546), F. Brüggemann (D. R. P. Nr. 71107), E. Müller (D. R. P. Nr. 70039), L. Bahr und F. Beese (D. R. P. Nr. 70971).

Eiskeller von P. Bender (D. R. P. Nr. 68248). Die oben in den Eiskeller fallende Luft zieht in der Richtung der Pfeile *a* (Fig. 104) an den Wänden des Eisblockes hinab, dann in der Richtung der horizontalen Pfeile zusammen mit dem Schmelzwasser in den Kanälen *c* durch

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1893 S. 363.
2) Dingl. 287 S. 145.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 369.

die Oeffnung $x$ in den Nutzkeller $B$. Hier fällt das Schmelzwasser auf den Isolirschirm $C$ aus Wellblech, welcher von den Winkeleisen $d$ getragen wird und an seiner unteren Fläche mit einer gegen Feuchtigkeit indifferenten Isolirmasse bekleidet ist. Das auf den Schirm $C$ auffallende Schmelzwasser fliesst in die Winkeleisen $d$, welche dasselbe nach aussen ableiten. Die mit dem Schmelzwasser durch $x$ einfallende Luft strömt an der vom Schmelzwasser berieselten Oberfläche des Schirms $C$ entlang durch die zwischen den Winkeleisen $d$ und den Längswänden des Kellers gelassenen Zwischenräume in der Richtung der Pfeile $y$ in den Nutzraum $b$. Die warme Luft steigt in den an den Stirnseiten des Kellers angebrachten Luftschächten in die Höhe und gelangt wieder in den Eisraum.

## Neue Bücher.

A. Aducco: Chimica agraria (Milano, U. Hoepli).

Das kurz gefasste Buch wird in Italien den verdienten Beifall finden.

Annual Report of the Connecticut Agricultural Experiment Station für 1892. (New Haven 1893.)

Zahlreiche Analysen von Düngmitteln und deren Untersuchung, Tabak u. dgl. zeigen, dass auch die dortigen Chemiker (E. H. Jenkins u. A.) fleissig arbeiten.

Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, 8. Bd., 3. Heft. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 20 M.

Das vorliegende Schlussheft bringt wichtige Arbeiten über Wasserversorgung, Reblaus, Cholera, Mehl, Brot, Fleisch, Cholera, Bakterien u. s. w. Auf einzelne Abhandlungen dieser werthvollen „Arbeiten“ wird noch zurückgekommen.

W. Autenrieth: Kurze Anleitung zur Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe. (Freiburg, J. C. B. Mohr.) Pr. 2,50 M.

A. Bauer: Die Adelsdocumente österreichischer Alchemisten und die Abbildungen einiger Medaillen alchemistischen Ursprunges. (Wien, Alfr. Hölder.)

Verf. gibt zunächst eine kurze Geschichte der Alchemie in Oesterreich unter Berücksichtigung der auf Chemie beruhenden Industriezweige, dann Adelsdocumente u. dgl. Das 72 Seiten starke Heft ist als werthvoller Beitrag zur Geschichte der Chemie bestens zu empfehlen.

A. Bender u. H. Erdmann: Chemische Präparatenkunde. (Stuttgart, Ferd. Enke.)

Der vorliegende 1. Bd. von A. Bender gibt eine empfehlenswerthe Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate; sobald das Werk fertig vorliegt, soll darauf zurückgekommen werden.

L. Bernhard: Das Wasserglas, seine Darstellung und Anwendung. Mit 13 Abbildungen. (Frankfurt, H. Bechhold.) Pr. 5 M.

Nach einer geschichtlichen Einleitung wird das Schmelzen des Wasserglases in den Oefen von Siemens, Nehse und Capitaine beschrieben, dann ausführlich die Verwendung des Wasserglases in den verschiedensten Gewerben. Abgesehen von dem Mangel an Quellenangaben ist die Zusammenstellung empfehlenswerth.

K. Bieler u. W. Schneidewind: Die agrikulturchemische Versuchsstation Halle, ihre Einrichtung und Thätigkeit. (Berlin, P. Parey.) Pr. 7 M.

Nach kurzer Beschreibung der Versuchsstation werden die im Maercker'schen Laboratorium angewendeten Verfahren zur Untersuchung der Düngemittel, Futtermittel, Milch, Zuckerrüben u. dgl. eingehend beschrieben. Das lehrreiche Buch ist allen Analytikern, besonders aber allen Handelschemikern bestens zu empfehlen.

F. Böckmann: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 32 M.

In zwei starken Bänden liegt nunmehr die dritte vermehrte und thatsächlich auch verbesserte Auflage vor, so dass das Buch nunmehr als die beste der vorhandenen technischen Analysen zu bezeichnen ist. Besonders ist die Abtheilung über Brennstoffe wesentlich verbessert, wenn auch noch nicht ganz frei von Ungenauigkeiten; so sind die Wassergasanalysen (Bd. 1, S. 800) nicht von Ost, sondern von F. Fischer (s. J. 1887. 175). — Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Wassers könnte besser sein; doch dieses nur nebenbei. — Sobald auch der 3. Band vorliegt, werden wir auf diese empfehlenswerthe Arbeit zurückkommen.

J. Carrière: Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831 bis 1845 mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler, sowie wissenschaftlichen Nachweisen. (München und Leipzig, J. F. Lehmann.) Pr. 6 M.

Eine ungemein lehrreiche und in jeder Beziehung empfehlenswerthe Schrift! Die zahlreichen Briefe sind wörtlich wiedergegeben und liefern so ein überaus anschauliches Bild über die Entwicklung der in diese Zeit fallenden Entdeckungen dieser drei grossen Forscher, ihr persönliches Verhältniss, ihre gegenseitige Freundschaft und auch Meinungsverschiedenheiten.

F. W. Dafert: Relatoria annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo em Campinas. (S. Paulo 1893.)

Der vorliegende Jahresbericht für 1892 bildet einen stattlichen Band von 198 Seiten in Quart und zahlreichen Tafeln. Er enthält werthvolle Mittheilungen über Landwirthschaft, Weinbau, Analysen, Industrie, Gesundheitslehre u. dgl.

O. Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie. (Stuttgart, F. Enke.)

Erschienen ist der 3. Band; sobald der zweite vorliegt, soll auf das Buch zurückgekommen werden.

E. Dorn: Vorschläge zu gesetzlichen Bestimmungen über elektrische Maasseinheiten, entworfen durch das Curatorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. (Berlin, Julius Springer.)

Ausser den Vorschlägen bringt die Schrift einen sehr gründlichen kritischen Bericht über den wahrscheinlichen Werth des Ohm nach den bisherigen Messungen.

E. Hausbrand: Die Wirkungsweise der Rectificir- und Destillir-Apparate mit Hülfe einfacher mathematischer Betrachtungen. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 5 M.

Vorliegende Berechnungen beziehen sich zunächst nur auf die Spiritusrectificirapparate, sie geben aber auch Anhaltspunkte für entsprechende Betrachtungen anderer Destillirapparate und verdienen daher die Beachtung weiterer Kreise.

G. Heppe: Merck's Waarenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe. (Leipzig, G. A. Glöckner.) 4. Aufl. Pr. 10 M.

Eine empfehlenswerthe Beschreibung der im Handel vorkommenden Natur- und Kunsterzeugnisse unter besonderer Berücksichtigung der chemisch-technischen und anderer Fabrikate, der Drogen- und Farbwaaren, der Colonialwaaren, der Landesprodukte, der Material- und Mineralwaaren.

H. Jahn: Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie. 2. Aufl. (Wien, A. Hölder.) P. 4,80 M.

Obgleich für die theoretische Chemie geschrieben, gibt das Buch doch auch für die angewandte Chemie eine empfehlenswerthe Einleitung in die Thermochemie.

K. W. Jurisch: Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. (Stuttgart, Ferd. Enke.)

Verf. hat seine Erfahrungen in der Fabrikation von Schwefelsäure in Fabriken Deutschlands, Englands und Frankreichs zusammengestellt, unter Benutzung anderer Arbeiten, besonders von Lunge. Die Apparate sind durch einfache Holzschnitte dargestellt, wovon viele Originale. Analysen von Kiesen, statistische Mittheilungen u. dgl. sind zahlreich gegeben, während die Theorie des Bleikammerprocesses kürzer behandelt wurde.

G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. 1. Bd. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.) Pr. 30 M.

Im Vergleich zur ersten Auflage liegt hier thatsächlich ein ganz neues Werk vor, welches auf 832 Seiten und mit 396 Abbildungen dem heutigen Stande der gesammten Schwefelsäurefabrikation in durchaus mustergültiger Weise entspricht.

Bekanntlich verdanken wir gerade dem Verf. die umfassendsten und gründlichsten Arbeiten über die Theorie der Schwefelsäure und die bez. Untersuchungsverfahren. Gleichzeitig hat derselbe die im Fabrikbetriebe gemachten Erfahrungen in vollkommenster und gründlichster Weise berücksichtigt, von den Apparaten genaue Zeichnungen nebst Anleitung zum Bau und Betriebe gegeben, so dass das Werk zweifellos der beste und zuverlässigste Führer auf diesem Gebiete ist.

E. Ludwig: Chemie und Rechtspflege. (Wien, A. Hölder.) Pr. 1 M.

Lothar Meyer: Grundzüge der theoretischen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig, Breitkopf & Härtel.) Pr. 4 M.

Dass für die „Grundzüge" schon nach 2 Jahren eine neue Auflage nöthig war, zeigt schon, welchen Beifall das Buch unter den Fachgenossen mit Recht findet. Es sei bestens empfohlen.

W. Nernst: Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. (Stuttgart, Ferd. Enke.) Pr. 13 M.

Wenn auch für Vertreter der angewandten Chemie nicht unmittelbar bestimmt, so verdient diese sorgfältige und klare Darstellung der theoretischen Chemie doch auch ihre Beachtung, da die heutige theoretische Chemie das Verständniss auch vieler technischer Vorgänge wesentlich erleichtert.

W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Bd. 1. Th. Bog. 34 bis 69. (Leipzig, W. Engelmann.) Pr. 18 M.

Der vorliegende Theil dieses vorzüglichen Werkes behandelt besonders die Elektrochemie, d. h. die Theorie derselben, so ausführlich, wie dieses in keinem anderen Buche bisher geschehen ist. Es bildet daher eine werthvolle Ergänzung der Werke über Elektrometallurgie u. dgl. und kann Jedem, der sich mit der Anwendung der Elektrolyse auf Chemie beschäftigt, bestens empfohlen werden.

E. Priwoznik: Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen. (Wien, A. Hölder.)

Auf 32 Seiten gibt Verf. eine kritische Uebersicht über die bisher vorgeschlagenen Verfahren der Tellurgewinnung und beschreibt dann eingehend Gewinnung und Eigenschaften des Tellurs.

J. A. Wanklyn: Analyse des Wassers. Anleitung zur Untersuchung des Trinkwassers. Uebersetzt von H. Borckert. (Charlottenburg, O. Brander.) Pr. geh. 3,60 M.

Verf. legt das Hauptgewicht auf das von ihm 1867 ausgearbeitete Verfahren der Bestimmung des sogen. Albuminoidammoniaks, dessen Geschichte mit wohlgefälliger Breite mitgetheilt wird. Die Beispiele sind ausschliesslich englischen Verhältnissen entnommen, so dass die Angaben und Schlussfolgerungen nicht so ohne Weiteres für deutsche Verhältnisse passen.

H. Wichelhaus: Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.) Pr. 60 Pf.

Verf. gibt einen empfehlenswerthen kurzen Ueberblick über die wirthschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie (ausschl. Gährungsgewerbe, Hüttenwesen, Gerberei u. dgl.) und schliesst:

„Demnach ist Alles, was seit Liebig's Zeiten von Staatswegen für den Unterricht in Chemie aufgewendet wurde, ein vortrefflich angelegtes Kapital; es wäre Undank und Kurzsichtigkeit zugleich, wenn man vor Ausgaben, welche für die weitere Entwicklung dieser Wissenschaft von Sachverständigen als nothwendig bezeichnet werden, ängstlich zurücktreten wollte."

## Fabrikwesen, Statistik.

Unfallverhütung. Der Bericht der Beauftragten der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie[1]) enthält manche recht beachtenswerthe Angabe über die Handhabung von Motoren, Fahrstühlen u. dgl. Dann werden die Unfälle in Sprengstofffabriken besprochen, solche mit ätzender Flüssigkeit u. dgl. Der Fabrikarzt der Firma K. Oehler empfiehlt folgende Behandlung bei Aetzung mit Säuren:

Die Verbrennung der thierischen Gewebe mit Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) beruht in erster Linie auf der Wasserentziehung, welche die Gewebe erleiden, in zweiter Linie auf der Coagulation des Eiweisses, in dritter Linie auf molecularen Umsetzungen. Dass die Wasserentziehung das wichtigste Moment der Säureätzung ist, geht daraus hervor, dass die Verletzung um so schwerer, die Zerstörung um so grösser ist, je concentrirter die Säure war, welche einwirkte, d. h. je begieriger die einwirkende Säure war, Wasser aufzunehmen. Demgemäss entfaltet auch concentrirte Schwefelsäure, welche so energisch Wasser aufsaugt, die stärkste Aetzwirkung; die Salpetersäure wirkt entsprechend schwächer, noch schwächer aber wirkt die stets mit reichlichen Wassermengen gemischte Salzsäure.

Auch die Hitze verbrennt die thierischen Gewebe in gleicher Weise, wie die Säuren, durch Wasserentziehung, Coagulation des Eiweisses und moleculare Umsetzung. Wenn die Wasserentziehung hauptsächlich die Gefahr der Säureeinwirkung bedingt, dann liegt es nahe, überall, wo es gilt, rasch die Einwirkung der Säure zu unterbrechen, die Säure so bald als möglich mit grossen Mengen Wasser zu sättigen, zu verdünnen. Dass bei der Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser eine energische Wärmeentwicklung stattfindet, kommt dabei gar nicht in Betracht; denn wenn das Wasser nicht von aussen über die einwirkende Säure gegossen wird, dann nimmt sich die Säure das Wasser aus dem Körpergewebe, welches zwischen 70 und 80 Proc. Wasser enthält. Die Wärmeentwicklung tritt also auch ein, wenn kein Wasser über die geätzte Stelle gegossen wird; die Wärmeentwicklung wird durch reichliche Uebergiessung und Benetzung mit Wasser vielleicht beschleunigt, und man könnte daher voraussetzen, dass auch die Wärmeeinwirkung dadurch gesteigert würde; thatsächlich aber wird sie bei reichlicher Zufuhr von Wasser zugleich nicht nur nicht gesteigert, sondern vermindert, ja gänzlich aufgehoben. Und dabei wird die Hauptgefahr der Säureeinwirkung — die Wasserentziehung — beseitigt.

Also soll jede Verbrennung mit Säure, namentlich auch jede Verbrennung mit Schwefelsäure, überspült bez. in Wasser abgespült werden.

1. Bei ganz leichter Einwirkung dünner Säurelösungen, bei welcher nur eine Maceration (Erweichung und theilweise Auflösung) der obersten Hornschicht der Haut entstanden ist, so dass diese weisslich und schrumpelig aussieht und nach dem Trocknen leicht rissig wird und stark abschilfert, bedarf es nach der gründlichen Abspülung mit Wasser und vorsichtiger, mehr tupfender als reibender Abtrocknung nur eines Salbenverbandes mit Lanolin, welche die weichgewordene Haut vor dem Verlust ihrer Epitheldecke schützt und ihr in 1 bis 2 Tagen ihre normale Gesundheit wieder verleiht.

2. Sind aber durch Einwirkung concentrirter Lösungen mehr oder weniger ausgedehnte Epithelverluste, Schorfe oder intensive Hautentzündungen entstanden oder zu befürchten, so soll nach voraufgegangener gründlicher Abspülung in Wasser ein Bleiwasserverband angelegt werden, gerade wie bei den Verbrennungen durch heisses Wasser, Dampf u. dgl. Auf möglichst rasche Abspülung mit Wasser ist das grösste Gewicht zu legen, vor Allem auch dann, wenn die Säure in das Gesicht und in die Nähe der Augen oder in die Augen gelangt ist, denn in jedem Augenblick, in welchem die Wirkung der Säure andauert, wird die Zerstörung

1) Chem. Industrie 1893 S. *245.

der Gewebe tiefer. Ganz oberflächliche Narben haben nichts zu sagen, auch an so zarten Theilen, wie den Augenlidern. Aber jede tiefergreifende, flächenhafte Zerstörung, welche die Haut durchdringt, heilt nur mit einer Narbenbildung, welche ständig die Tendenz hat, sich zu verkleinern und zu schrumpfen. Eine Narbe auf der Wange zieht daher das untere Augenlid nach unten, den Mundwinkel nach der Seite und nach oben u. s. w., kurz bewirkt oft erst nach Monaten und Jahren Veränderungen, welche nicht nur hochgradig entstellend wirken, sondern auch bedenkliche Functionsstörungen zur Folge haben (am Auge durch die Unmöglichkeit, dasselbe vollständig zu schliessen und das ungehinderte Eindringen von Staub, Schmutz u. dgl., welcher eine Entzündung bis zu den schlimmsten Graden hervorrufen kann, — am Mund durch Behinderung der Sprache und der Nahrungsaufnahme). Ist also das Gesicht verbrannt, dann wird der Kopf mit der ersten besten Giesskanne übergossen oder unter den nächsten Wasserleitungshahn gehalten oder in die nächste Bütte gesteckt, bis jede Spur von Säure weggeschwemmt ist. Das Gleiche geschieht bei Verbrennung der Hände.

Ist irgendwie auf die Kleider Säure geschüttet worden, und ist die Säure nach Zerstörung der Kleidung auf die Haut gedrungen, dann ist es ebenfalls zunächst nothwendig, die Säure zu verdünnen und abzuspülen. Man wird, wenn eine Verbrennung auf der Brust oder auf dem Rücken sitzt, nicht erst Rock, Weste und Hemd ausziehen, sondern zunächst den Verbrannten mit Wasser übergiessen, wobei es vielleicht zweckmässig sein kann, ihm das Wasser in starkem Strahl in den Kragen hineinzugiessen, so dass es zwischen Kleidung und Körper hinabrieselt. Während beständig Wasser nachgegossen und Körper und Kleidung gleichmässig von der Säure befreit wird, kann man vielleicht dem Verunglückten den Rock abstreifen oder die Weste ausziehen u. s. w. Man wird jetzt, nachdem die Kleidungsstücke ganz mit Wasser durchtränkt sind und die Säure hinreichend verdünnt ist, die Kleidung ohne Gefahr anfassen und auch an den nicht verbrannten Körperstellen des Verletzten mit der Kleidung hinstreifen können, ohne befürchten zu müssen, neue Verbrennungen zu verursachen.

Sollte aber in dieser Richtung irgend Bedenken herrschen, sollte man namentlich nicht davon überzeugt sein, dass die Kleidung genügend mit Wasser ausgelaugt ist, dann wird man gut thun, die Kleidung nicht auszuziehen, sondern aufzuschneiden, so dass man die einzelnen Fetzen der Kleidung vom Körper abheben kann.

Sollte eine schwache wässerige Ammoniaklösung zur Hand sein, so kann dieselbe auf der äusseren Haut und an der Kleidung unbedenklich zur Neutralisation verwandt werden. Mit Lösung von Kali- und Natronlauge ist schon grössere Vorsicht geboten, da dieselben leicht selbst tiefe Aetzungen hervorzurufen im Stande sind, während selbstverständlich die wässerige Lösung der kohlensauren Alkalien (Soda und Potasche) in jeder Concentration und bei jeder Verbrennung mit Säure erwünscht und anwendbar ist.

Sind die verbrannten Theile auf schonende Weise entfernt und ist die Säure abgespült worden, dann wird ein Bleiwasserverband wie nach jeder Verbrennung angelegt. Der Verband soll aus dicken Compressen von Verbandmull und Verbandwatte bestehen, welche mit Bleiwasser angefeuchtet sind. Die Compressen werden mit Billrothbattist (Guttapercha-Papier, feinstem Wachstaffet u. dgl.) ausreichend bedeckt, so dass die Verdunstung und die Eintrocknung des Verbandes verhindert wird. Der Verband soll mit Mullbinden leicht comprimirend und gut schliessend befestigt werden. — Ist die Verbrennung mit Säure sehr ausgedehnt ($^1/_4$ bis $^3/_4$ der Körperoberfläche), dann kommt neben der möglichst raschen Verdünnung und Abspülung und etw. Neutralisation der Säure in zweiter Linie die Vermeidung allzugrosser Abkühlung in Betracht, denn der Wärmeverlust durch die entzündete und gereizte Haut, welche die reflectorische Regulirung der Wärmeabgabe verloren hat, ist vielleicht die Hauptgefahr bei ausgedehnter Verbrennung, die Hauptursache für die raschen Todesfälle in Collaps. Ist also ein Arbeiter in eine Bütte mit Säure gefallen, oder ein grosser Theil seines Körpers mit Säure

übergossen worden, dann ist auch hier die möglichst rasche Verdünnung und Entfernung der Säure durch Uebergiessen mit Wasser, Sodalösung u. s. w. die erste Pflicht. Dann aber wird der Verletzte mit der ganzen Kleidung in ein warmes Bad von 29 bis 30° R. gebracht. Im warmen Bade, dem man ja auch etwas Soda zusetzen kann, werden dann dem Verunglückten die Kleider aufgeschnitten und vorsichtig in Fetzen abgehoben. Während nun der Verletzte im warmen Bade sitzt, wird in aller Ruhe ein Verband von warmen Bleiwassercompressen zurechtgemacht, ein Wagen bestellt oder der Tragkorb zurechtgemacht (für den Transport ins Hospital). Je ausgedehnter die Verbrennung, desto dicker müssen die Compressen sein, desto besser, d. h. desto luftdichter muss der Verband sitzen.

3. Ist Säure mit oder ohne Absicht getrunken und geschluckt worden, so ist auch hier durch reichliches Wassertrinken die Verdünnung, durch Zusatz von kohlensaurem Natrium oder Kalium oder Magnesium, von Magnesiumhydroxyd und kohlensaurem Magnesium die Neutralisation der Säure anzustreben. Auch hier hängt der Erfolg vor Allem von der Schnelligkeit des Handelns ab; jede mehrere Minuten lange Einwirkung der concentrirten Säuren kann durch Zerstörung und Durchbruch der Wandungen der Speiseröhre und des Magens, durch hochgradige Aetzung und nachfolgende Anschwellung des Kehlkopfeinganges (Erstickung) das Leben unmittelbar gefährden. Aber wenn die Aetzwirkung auch glücklich überstanden wird, kann die Narbenbildung (vermöge der Neigung der Narben zu schrumpfen) zu dauernder Verengung der Speiseröhre, des Mageneinganges oder Magenausganges führen, wodurch die Ernährung dann erschwert oder unmöglich werden kann.

Bekanntmachung, betreffend die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken. Vom 8. Juli 1893.

Auf Grund des § 120e und des § 139a der Gewerbeordnung hat der Bundesrath folgende Vorschriften über die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken erlassen, welche im Wesentlichen den Vorschriften vom 12. April 1886 entsprechen:

§ 1. Sämmtliche Arbeitsräume der Anlagen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden, müssen geräumig und hoch hergestellt, kräftig ventilirt, feucht und rein gehalten werden. Das Eintreten bleihaltigen Staubes sowie bleihaltiger Gase und Dämpfe in dieselben muss durch geeignete Vorrichtungen verhindert werden.

§ 2. Staub entwickelnde Apparate müssen an allen Fugen durch dicke Lagen von Filz oder Wollenzeug oder durch Vorrichtungen von gleicher Wirkung so abgedichtet sein, dass das Eindringen des Staubes in den Arbeitsraum verhindert wird. Apparate dieser Art müssen mit Einrichtungen versehen sein, welche eine Spannung der Luft in denselben verhindern. Sie dürfen erst dann geöffnet werden, wenn der in ihnen entwickelte Staub sich abgesetzt hat und völlig abgekühlt ist.

§ 3. Beim Trockenmahlen, Packen, Beschicken und Entleeren der Glätte- und Mennigeöfen, beim Mennigebeuteln und bei sonstigen Operationen, bei welchen das Eintreten von Staub in den Arbeitsraum stattfinden kann, muss durch Absauge- und Abführungsvorkehrungen an der Eintrittsstelle die Verbreitung des Staubes in den Arbeitsraum verhindert werden.

§ 4. Arbeitsräume, welche gegen das Eindringen bleihaltigen Staubes oder bleihaltiger Gase und Dämpfe durch die in den §§ 1 und 2 vorgeschriebenen Einrichtungen nicht vollständig geschützt werden können, sind gegen andere Arbeitsräume so abzuschliessen, dass in die letzteren Staub, Gase, oder Dämpfe nicht eindringen können.

§ 5. Die Innenflächen der Oxydir- und Trockenkammern müssen möglichst glatt und dicht hergestellt sein. Die Oxydirkammern sind während des Behängens und während des Ausnehmens feucht zu erhalten. Der Inhalt der Oxydirkammern ist, bevor die letzteren nach Beendigung des Oxydationsprocesses zum Zweck des Ausnehmens betreten werden, gründlich zu durchfeuchten und während des Ent-

leerens feucht zu erhalten. Ebenso sind Rohbleiweissvorräthe während der Ueberführung nach dem Schlemmraum und während des etwaigen Lagerns in demselben feucht zu halten.

§ 6. Beim Transporte und bei der Verarbeitung nasser Bleifarbenvorräthe, namentlich beim Schlemmen und Nassmahlen, ist die Handarbeit durch Anwendung mechanischer Vorrichtungen soweit zu ersetzen, dass das Beschmutzen der Kleider und Hände der dabei beschäftigten Arbeiter auf das möglichst geringe Maass beschränkt wird. Das Auspressen von Bleiweissschlamm darf nur vorgenommen werden, nachdem die in letzterem enthaltenen löslichen Bleisalze vorher ausgefällt sind.

§ 7. In Anlagen, welche zur Herstellung von Bleifarben und Bleizucker dienen, darf jugendlichen Arbeitern die Beschäftigung und der Aufenthalt nicht gestattet werden. Arbeiterinnen dürfen innerhalb derartiger Anlagen nur in solchen Räumen und nur zu solchen Verrichtungen zugelassen werden, welche sie mit bleiischen Produkten nicht in Berührung bringen. Diese Bestimmungen haben bis zum 1. Mai 1903 Gültigkeit.

§ 8. Der Arbeitgeber darf in Räumen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt oder verpackt werden, nur solche Personen zur Beschäftigung zulassen, welche eine Bescheinigung eines approbirten Arztes darüber beibringen, dass sie weder schwächlich, noch mit Lungen-, Nieren- oder Magenleiden oder mit Alkoholismus behaftet sind. Die Bescheinigungen sind zu sammeln, aufzubewahren und dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) auf Verlangen vorzulegen.

§ 9. Arbeiter, welche bei ihrer Beschäftigung mit bleiischen Stoffen oder Produkten in Berührung kommen, dürfen innerhalb eines Zeitraumes von 24 Stunden nicht länger als 12 Stunden beschäftigt werden.

§ 10. Der Arbeitgeber hat alle mit bleiischen Stoffen oder Produkten in Berührung kommenden Arbeiter mit vollständig deckenden Arbeitskleidern einschliesslich einer Mütze zu versehen.

§ 11. Mit Staubentwickelung verbundene Arbeiten, bei welchen der Staub nicht sofort und vollständig abgesaugt wird, darf der Arbeitgeber nur von Arbeitern ausführen lassen, welche Nase und Mund mit Respiratoren oder feuchten Schwämmen bedeckt haben.

§ 12. Arbeiten, bei welchen eine Berührung mit gelösten Bleisalzen stattfindet, darf der Arbeitgeber nur durch Arbeiter ausführen lassen, welche zuvor die Hände entweder eingefettet oder mit undurchlässigen Handschuhen versehen haben.

§ 13. Die in den §§ 10, 11, 12 bezeichneten Arbeitskleider, Respiratoren, Schwämme und Handschuhe hat der Arbeitgeber jedem damit zu versehenden Arbeiter in besonderen Exemplaren in ausreichender Zahl und zweckentsprechender Beschaffenheit zu überweisen. Er hat dafür Sorge zu tragen, dass diese Gegenstände stets nur von denjenigen Arbeitern benutzt werden, welchen sie zugewiesen sind, und dass dieselben in bestimmten Zwischenräumen, und zwar die Arbeitskleider mindestens jede Woche, die Respiratoren, Mundschwämme und Handschuhe vor jedem Gebrauche gereinigt und während der Zeit, wo sie sich nicht im Gebrauche befinden, an dem für jeden Gegenstand zu bestimmenden Platze aufbewahrt werden.

§ 14. In einem staubfreien Theile der Anlage muss für die Arbeiter ein Wasch- und Ankleideraum und getrennt davon ein Speiseraum vorhanden sein. Beide Räume müssen sauber und staubfrei gehalten und während der kalten Jahreszeit geheizt werden. In dem Wasch- und Ankleideraum müssen Gefässe zum Zweck des Mundausspülens, Seife und Handtücher, sowie Einrichtungen zur Verwahrung derjenigen gewöhnlichen Kleidungsstücke, welche vor Beginn der Arbeit abgelegt werden, in ausreichender Menge vorhanden sein. In dem Speiseraum oder an einer anderen geeigneten Stelle müssen sich Vorrichtungen zum Erwärmen der Speisen befinden. Arbeitgeber, welche fünf oder mehr Arbeiter be-

schäftigen, haben diesen wenigstens einmal wöchentlich Gelegenheit zu geben, ein warmes Bad zu nehmen.

§ 15. Der Arbeitgeber hat die Ueberwachung des Gesundheitszustandes der von ihm beschäftigten Arbeiter einem, dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) namhaft zu machenden approbirten Arzte zu übertragen, welcher monatlich mindestens einmal eine Untersuchung der Arbeiter vorzunehmen und den Arbeitgeber von jedem Falle einer ermittelten Bleikrankheit in Kenntniss zu setzen hat. Der Arbeitgeber darf Arbeiter, bei welchen eine Bleikrankheit ermittelt ist, zu Beschäftigungen, bei welchen sie mit bleiischen Stoffen oder Materialien in Berührung kommen, bis zu ihrer völligen Genesung nicht zulassen.

§ 16. Der Arbeitgeber ist verpflichtet, ein Krankenbuch zu führen oder unter seiner Verantwortung für die Vollständigkeit und Richtigkeit der Einträge durch den mit der Ueberwachung des Gesundheitszustandes der Arbeiter beauftragten Arzt oder durch einen Betriebsbeamten führen zu lassen.

§ 17. Der Arbeitgeber hat Vorschriften zu erlassen, welche ausser einer Anweisung hinsichtlich des Gebrauches der in den §§ 10, 11, 12 bezeichneten Gegenstände folgende Bestimmungen enthalten müssen: 1. Die Arbeiter dürfen Branntwein, Bier und andere geistige Getränke nicht mit in die Anlage bringen. — 2. Die Arbeiter dürfen Nahrungsmittel nicht in die Arbeitsräume mitnehmen, dieselben vielmehr nur im Speiseraum aufbewahren. Das Einnehmen der Mahlzeiten ist ihnen, sofern es nicht ausserhalb der Anlage stattfindet, nur im Speiseraum gestattet. — 3. Die Arbeiter haben die Arbeitskleider, Respiratoren, Mundschwämme und Handschuhe in denjenigen Arbeitsräumen und bei denjenigen Arbeiten, für welche es von dem Betriebsunternehmer vorgeschrieben ist, zu benutzen. — 4. Die Arbeiter dürfen erst dann den Speiseraum betreten, Mahlzeiten einnehmen oder die Fabrik verlassen, wenn sie zuvor die Arbeitskleider abgelegt, die Haare vom Staube gereinigt, Hände und Gesicht sorgfältig gewaschen, die Nase gereinigt und den Mund ausgespült haben.

Ausserdem ist in den zu erlassenden Vorschriften vorzusehen, dass die Arbeiter im Falle der Zuwiderhandlung gegen die im Absatz 1 bezeichneten Vorschriften vor Ablauf der vertragsmässigen Zeit und ohne Kündigung entlassen werden können.

Werden in einem Betriebe in der Regel mindestens 20 Arbeiter beschäftigt, so sind die in diesem Paragraphen bezeichneten Vorschriften in die nach § 134 a der Gewerbeordnung zu erlassende Arbeitsordnung aufzunehmen.

§ 18. In jedem Arbeitsraum, sowie in dem Ankleide- und dem Speiseraum muss eine Abschrift oder ein Abdruck der §§ 1 bis 17 dieser Vorschriften und der gemäss § 17 vom Arbeitgeber erlassenen Vorschriften an einer in die Augen fallenden Stelle aushängen. — Der Betriebsunternehmer ist für die Handhabung der im § 17 Absatz 1 bezeichneten Vorschriften verantwortlich, und verpflichtet, Arbeiter, welche denselben wiederholt zuwiderhandeln, aus der Arbeit zu entlassen.

§ 19. Neue Anlagen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden soll, dürfen erst in Betrieb gesetzt werden, nachdem ihre Errichtung dem zuständigen Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) angezeigt ist. Der Letztere hat nach Empfang dieser Anzeige schleunigst durch persönliche Revision festzustellen, ob die Einrichtung der Anlage den erlassenen Vorschriften entspricht.

§ 20. Im Falle der Zuwiderhandlung gegen die §§ 1 bis 19 dieser Vorschriften kann die Polizeibehörde die Einstellung des Betriebes bis zur Herstellung des vorschriftsmässigen Zustandes anordnen.

§ 21. Die vorstehenden Bestimmungen treten mit dem Tage ihrer Verkündigung an die Stelle der durch die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 12. April 1886 (Reichs-Gesetzbl. S. 69) verkündeten Vorschriften.

Berlin, den 8. Juli 1893.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers.
v. Boetticher.

**Bekanntmachung**, betreffend die Einrichtung und den Betrieb von Anlagen zur Anfertigung von **Zündhölzern unter Verwendung von weissem Phosphor**. Vom 8. Juli 1893.

Zur Ausführung des Gesetzes, betreffend die Anfertigung und Verzollung von Zündhölzern, vom 13. Mai 1884 (Reichs-Gesetzbl. S. 49) hat der Bundesrath auf Grund des § 120e der Gewerbeordnung einige (im Wesentlichen gegen früher unveränderte) Vorschriften über die in Anlagen, welche zur Anfertigung von Zündhölzern unter Verwendung von weissem Phosphor dienen, zu treffenden Einrichtungen erlassen, auf welche Interessenten verwiesen werden.

Salzgewinnung in Preussen:

| | Steinsalz | | Kochsalz | |
|---|---|---|---|---|
| | Menge | Werth | Menge | Werth |
| 1888 | 188 692 Tonnen | 903 655 Mark | 268 463 Tonnen | 5 649 810 Mark |
| 1889 | 251 849 „ | 1 145 231 „ | 268 363 „ | 6 354 758 „ |
| 1890 | 250 351 „ | 1 212 264 „ | 271 615 „ | 6 884 394 „ |
| 1891 | 283 924 „ | 1 287 572 „ | 265 549 „ | 6 701 713 „ |
| 1892 | 245 551 „ | 1 014 512 „ | 264 896 „ | 6 783 615 „ |

| | Kainit | | Andere Kalisalze | |
|---|---|---|---|---|
| | Menge | Werth | Menge | Werth |
| 1888 | 257 557 Tonnen | 3 734 147 Mark | 723 181 Tonnen | 7 380 141 Mark |
| 1889 | 279 984 „ | 4 044 220 „ | 689 341 „ | 7 329 100 „ |
| 1890 | 308 660 „ | 4 383 565 „ | 708 467 „ | 7 750 316 „ |
| 1891 | 399 007 „ | 5 686 907 „ | 617 638 „ | 6 851 951 „ |
| 1892 | 448 095 „ | 6 251 358 „ | 501 748 „ | 5 759 204 „ |

Bayern lieferte im Jahre 1892 41 352 Tonnen Kochsalz. — Spanien im Jahre 1890 320 900 Tonnen Salz.

Salzgewinnung im deutschen Zollgebiet im Etatsjahre 1892/93:

| | producirt | abgesetzt |
|---|---|---|
| Krystallsalz und Steinsalz | 574 777 Tonnen | 458 158 Tonnen |
| Siedesalz | 503 970 „ | 492 264 „ |
| Viehsalz-Lecksteine | 134 „ | 135 „ |
| Pfannenstein | 4 202 „ | 3 394 „ |
| andere Salzabfälle | 12 841 „ | 12 834 „ |
| Soole | 0 „ | 0 „ |
| zusammen | 1 095 924 Tonnen | 966 785 Tonnen |
| dagegen 1891/92 | 1 128 512 „ | 1 011 176 „ |

Der Absatz der deutschen Salzwerke im Inlande betrug

| | 1889/90 Tonnen | 1890/91 Tonnen | 1891/92 Tonnen | 1892/93 Tonnen |
|---|---|---|---|---|
| Zu Speisezwecken abgelassen | 342 831 | 358 772 | 364 094 | 362 672 |
| Zu anderen als Speisezwecken wurden steuerfrei verabfolgt | 427 227 | 381 370 | 480 377 | 507 964 |
| zusammen | 770 058 | 740 142 | 844 471 | 870 636 |

| | 1889/90 Tonnen | 1890/91 Tonnen | 1891/92 Tonnen | 1892/93 Tonnen |
|---|---|---|---|---|
| Ausgeführt wurden | 192 258 | 196 587 | 255 185 | 191 962 |
| Eingeführt wurden | 26 825 | 26 499 | 25 926 | 24 048 |

| Der Salzverbrauch betrug | 1889/90 Tonnen | 1890/91 Tonnen | 1891/92 Tonnen | 1892/93 Tonnen |
|---|---|---|---|---|
| Speisesalz | 364 667 | 381 203 | 386 362 | 383 444 |
| Anderes Salz | 432 216 | 465 438 | 484 035 | 511 240 |
| | 796 883 | 846 641 | 870 397 | 894 684 |

Auf den Kopf der Bevölkerung berechnet sich im Etatsjahre 1892/93 der Verbrauch an Speisesalz auf 7,6 Kilogrm., an anderem Salz auf 10,1 Kilogrm., im Gesammtverbrauch auf 17,7 Kilogrm.

Zu anderen als Speisezwecken wurden verwendet:

| | 1889/90 Tonnen | 1890/91 Tonnen | 1891/92 Tonnen | 1892/93 Tonnen |
|---|---|---|---|---|
| Zur Viehfütterung | 100 727 | 105 713 | 118 779 | 113 888 |
| Zur Düngung | 3 131 | 3 229 | 3 280 | 3 491 |
| In Soda- und Glaubersalzfabriken | 251 450 | 275 508 | 273 678 | 294 801 |
| In chemischen und Farbenfabriken | 29 796 | 31 925 | 36 258 | 38 705 |
| Seifen- und Kerzenfabrikation | 7 780 | 7 017 | 7 865 | 8 649 |
| Lederindustrie | 16 705* | 17 956 | 17 679 | 18 203 |
| Metallwaarenindustrie | 15 119 | 14 100 | 17 684 | 21 686 |
| Glas- und Thonwaarenindustrie | 1 882 | 1 801 | 1 721 | 1 903 |
| Sonstiges | 5 626 | 8 189 | 7 091 | 9 914 |
| zusammen | 432 216 | 465 438 | 484 035 | 511 240 |

Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer betrugen im Etatsjahre 1892/93 nach Abzug der Ausfuhrvergütung von 60 976 Mark, 45 713 776 Mark.

Wirthschaftliche Lage der Chemischen Industrie Deutschlands, besonders die Aktiengesellschaften, bespricht O. Wenzel[1]).

**Ein- und Ausfuhr von Rohstoffen und Fabrikaten der chemischen Industrie im Deutschen Zollgebiete im Jahre 1892 (Mengen in Hektokilogrm., Werth in je 1000 Mark):**

| | Einfuhr | | Ausfuhr | |
|---|---|---|---|---|
| | Menge | Werth | Menge | Werth |
| **Rohstoffe, ges.** | 10 516 550 | 156 596 | 2 524 700 | 31 124 |
| darunter | | | | |
| Chilisalpeter | 3 798 988 | 64 583 | 98 450 | 1 772 |
| **Fabrikate.** | | | | |
| Brom | 14 | 4 | 1 271 | 350 |
| Phosphor | 2 469 | 790 | 812 | 272 |
| Aetzkali | 2 713 | 136 | 305 | 21 |
| Aetznatron | 4 172 | 100 | 58 189 | 1 571 |
| Bleiglätte | 10 852 | 286 | 22 512 | 617 |
| Schwefelkohlenstoff | 854 | 22 | 1 019 | 26 |
| Salzsäure | 43 705 | 240 | 117 614 | 647 |
| Schwefelsäure | 69 343 | 485 | 203 430 | 1 424 |
| Salpetersäure | 4 613 | 120 | 4 611 | 129 |
| Arsenigsäure | 3 632 | 87 | 7 037 | 183 |
| Kohlensäure | 235 | 5 | 9 334 | 187 |
| Benzoësäure | 26 | 26 | 316 | 114 |
| Weinsteinsäure | 303 | 67 | 11 512 | 2 648 |
| Citronensäure, Citronensaft | 1 539 | 264 | 495 | 158 |
| Oxalsäure und oxalsaures Kali | 429 | 27 | 11 005 | 638 |
| Salicylsäure u. salicylsaures Natron | 44 | 48 | 3 026 | 3 329 |
| Gerbsäure (Tannin) | 501 | 21 | 6 045 | 1 572 |
| Potasche | 19 385 | 717 | 122 325 | 5 015 |
| Soda, rohe und krystallisirte | 2 935 | 19 | 38 381 | 269 |
| Soda, calcinirte | 1 482 | 18 | 345 788 | 4 149 |

1) Chem. Industrie 1893 S. 394.

| | Einfuhr | | Ausfuhr | |
|---|---|---|---|---|
| | Menge | Werth | Menge | Werth |
| Bicarbonat | 3 190 | 37 | 2 737 | 82 |
| Ammoniak und Salze | 15 874 | 952 | 21 356 | 1 068 |
| Chlorkalium | 6 623 | 94 | 632 417 | 9 012 |
| Bromkalium und Brompräparate | 100 | 23 | 1 888 | 472 |
| Jod | 1 690 | 4 479 | 94 | 259 |
| Jodkalium und Jodpräparate | 21 | 50 | 1 093 | 2 951 |
| Chlorsaures Kali und Natron | 5 546 | 693 | 6 815 | 920 |
| Schwefelkalium u. Schwefelnatrium | 816 | 12 | 11 637 | 233 |
| Kali, schwefels.; auch schwefels. Kali-Magnesia | 15 480 | 170 | 203 907 | 7 202 |
| Natron, schwefelsaures | 21 639 | 97 | 327 848 | 1 475 |
| Ammonium, schwefelsaures | 342 065 | 7 525 | 3 846 | 85 |
| Natron, unterschwefligsaures | 3 119 | 41 | 27 838 | 362 |
| Kalisalpeter | 9 241 | 388 | 88 738 | 3 727 |
| Borax und Borsäure | 18 887 | 1 133 | 12 878 | 876 |
| Wasserglas | 1 338 | 11 | 36 341 | 291 |
| Blausaures Natron | 88 | 11 | 1 466 | 188 |
| Cyankalium | 3 | 1 | 1 641 | 459 |
| Blutlaugensalz | 629 | 113 | 5 733 | 1 061 |
| Chlorcalcium | 963 | 6 | 2 126 | 15 |
| Barytsalze | 8 304 | 116 | 16 132 | 403 |
| Chlorkalk | 29 435 | 500 | 35 688 | 678 |
| Strontianpräparate | 4 591 | 138 | 2 464 | 123 |
| Alaun, thonsaures Natron, Thonerde | 2 625 | 32 | 158 954 | 2 066 |
| Magnesia | 1 117 | 56 | 977 | 54 |
| Chlormagnesium | 81 | 0 | 80 221 | 321 |
| Zinkvitriol | 1 910 | 21 | 3 097 | 37 |
| Manganpräparate | 29 | 3 | 4 254 | 510 |
| Eisenalaun; Eisenbeizen | 12 716 | 165 | 5 823 | 105 |
| Eisenvitriol | 3 967 | 16 | 37 182 | 149 |
| Chromalaun | 67 | 1 | 5 940 | 83 |
| Chromsaures Kali | 7 964 | 589 | 1 419 | 105 |
| Chromsaures Natron | 1 728 | 104 | 6 864 | 412 |
| Zinnpräparate, Zinnsäuresalze | 982 | 113 | 1 893 | 227 |
| Brechweinstein u. Antimonpräpar. | 762 | 145 | 4 188 | 796 |
| Kupfervitriol | 4 318 | 125 | 21 438 | 622 |
| Bleizucker und Bleiessig | 649 | 32 | 14 025 | 701 |
| Kalk, künstlicher kohlensaurer | 74 215 | 1 633 | 9 520 | 209 |
| Sonstige Fabrikate und Präparate | 59 379 | 8 907 | 79 691 | 20 041 |
| Aether, Collodium, Celloidin | 296 | 30 | 3 248 | 292 |
| Chloroform | 24 | 7 | 443 | 102 |
| Fuselöle | 28 | 1 | 1 651 | 40 |
| Wachholderöl, Rosmarinöl | 192 | 53 | 190 | 76 |
| Aetherische Oele | 2 515 | 5 172 | 2 581 | 2 968 |
| Essenzen, Extracte, Menthacampher | 1 071 | 428 | 1 193 | 525 |
| Alkaloide mit Ausnahme von Chinin | 209 | 2 345 | 658 | 6 066 |
| Chinin, Chininpräparate | 74 | 207 | 2 256 | 6 317 |
| Terpentin, Harzöl, Campheröl | 152 128 | 7 184 | 13 454 | 538 |
| Lacke, Lackfirnisse | 6 294 | 1 448 | 5 998 | 1 050 |
| Dextrin, Kleber | 2 648 | 119 | 43 610 | 1 614 |
| Albumin, frisches Eiweiss | 1 330 | 452 | 1 219 | 317 |
| Gelatine | 639 | 128 | 5 016 | 1 254 |

| | Einfuhr | | Ausfuhr | |
|---|---|---|---|---|
| | Menge | Werth | Menge | Werth |
| Leim, auch Leimgallerte | 37 340 | 954 | 39 101 | 3 128 |
| Schiesspulver | 230 | 39 | 31 620 | 4 427 |
| Sprengstoffe | 823 | 132 | 14 467 | 2 315 |
| Artilleriezündungen, Zündhütchen | 714 | 125 | 23 742 | 5 461 |
| Zündhölzer und Zündkerzen | 3 014 | 181 | 25 638 | 1 282 |
| Zündwaaren | 1 362 | 109 | 4 421 | 508 |
| Pech | 113 078 | 1 583 | 149 736 | 2 396 |
| Theer | 368 904 | 2 029 | 120 441 | 662 |
| Holzgeist | 7 718 | 849 | 6 825 | 853 |
| Steinkohlentheeröle, leichte | 56 833 | 4 831 | 9 161 | 779 |
| " schwere | 29 552 | 443 | 31 894 | 478 |
| Anthracen | 59 813 | 4 785 | 19 | 2 |
| Naphtalin | 17 820 | 267 | 2 563 | 46 |
| Anilinöl, Anilinsalze | 4 700 | 658 | 46 598 | 6 524 |
| Carbolsäure | 35 299 | 4 589 | 38 599 | 3 860 |
| Blei- u. Farbenstifte; Pastellfarben | 1 151 | 184 | 9 477 | 2 843 |
| Maler- und Waschfarben | 606 | 64 | 13 157 | 1 579 |
| Kreide, geschlemmte | 91 504 | 206 | 39 399 | 89 |
| Bleiweiss | 7 121 | 204 | 137 117 | 4 251 |
| Zinkweiss und Zinkgrau | 30 075 | 1 353 | 105 948 | 3 814 |
| Barytweiss | 147 | 2 | 6 907 | 90 |
| Ultramarin | 431 | 30 | 43 533 | 2 525 |
| Berlinerblau | 2 738 | 192 | 5 252 | 1 050 |
| Kupferfarben, blaue und grüne | 347 | 50 | 2 384 | 298 |
| Arsenikverbindungen | 187 | 7 | 2 581 | 106 |
| Eisenoxyd, Eisenmennige | 18 049 | 217 | 6 497 | 84 |
| Goldpräparate | 1 | 47 | 63 | 2 898 |
| Zinnober | 206 | 93 | 2 304 | 1 129 |
| Mennige | 4 425 | 119 | 54 358 | 1 522 |
| Russ und Russbutten | 1 834 | 183 | 7 606 | 494 |
| Buchdruckerschwärze | 312 | 34 | 9 081 | 768 |
| Catechu | 67 523 | 3 174 | 13 534 | 690 |
| Indigo | 17 435 | 18 743 | 6 196 | 6 971 |
| Orseille | 2 479 | 198 | 2 380 | 428 |
| Farbholzextracte | 43 270 | 3 462 | 15 201 | 1 292 |
| Indigocarmin | 557 | 139 | 720 | 216 |
| Lackfarben | 109 | 27 | 7 279 | 510 |
| Alizarin | 421 | 65 | 76 770 | 11 899 |
| Pikrinsäure | 15 | 3 | 403 | 73 |
| Anilin- und andere Theerfarbstoffe | 6 869 | 3 366 | 107 251 | 52 553 |
| Sonstige Farb- und Gerbstoffe | 18 210 | 1 639 | 48 004 | 9 601 |

IV. Gruppe.

# mische Fabrikindustrie; organisch.

## Alkoholpräparate.

Bestimmung von Verunreinigungen im Methyl- schüttelt man nach Er. Barillot[1]) 10 Kubikcentim. des- : 15 Kubikcentim. Natriumbisulfitlösung von 1,325 spec. Gew., ntim. Wasser und 20 Kubikcentim. Chloroform. Es bleibt das des Chloroform unverändert, wenn der Methylalkohol nur mit runreinigt ist. Andere Verunreinigungen mit Benzol, Methylal, dgl. werden durch Volumvermehrung der Chloroformschicht

oholhydrate. Nach R. de Forcrand[2]) bildet Methyl- ır das Hydrat $CH_4O.2H_2O$ und Aethylalkohol nur das Hydrat $I_2O$.

Bestimmung von Formaldehyd führt A. Trilat[3]) yd durch gemessenes, überschüssiges Ammoniak in $(CH_2)_6N_4$ den Ueberschuss des Ammoniaks ab und titrirt es im Destillat; ägt den Aldehyd als Anhydroformaldehydanilin, welches bei knet wird.

malin, eine 40proc. Lösung von Formaldehyd, welche die g'sche Fabrik in den Handel bringt, ist nach J. Stahl[4]) ein Desinfectionsmittel. Nach H. Lüttke ist das Volumgewicht malinlösungen bei 18,5°: (siehe Tabelle S. 512).

iger Gehalt an Methylalkohol ergibt sich bei der fractionirten n, Ameisensäure durch Lackmuspapier. Zur quantitativen Be- lässt man 1 bis 2 Kubikcentim. Formalin mit 10 bis centim. Normalammoniak in einer 100 fassenden Stöpsel- ehrere Stunden stehen; dann wird etwas verdünnt und mit

---

mpt. rend. 115 S. 1315.
nal. de chim. et de phys. 27 S. 525.
mpt. rend. 116 S. 891.
arm. Ztg. 1893 S. 173 u. 281.

| Proc. | Volum-gewicht | Proc. | Volum-gewicht | Proc. | Volum-gewicht | Proc. | Volum-gewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,002 | 11 | 1,027 | 21 | 1,052 | 31 | 1,076 |
| 2 | 1,004 | 12 | 1,029 | 22 | 1,055 | 32 | 1,077 |
| 3 | 1,007 | 13 | 1,031 | 23 | 1,058 | 33 | 1,078 |
| 4 | 1,008 | 14 | 1,033 | 24 | 1,061 | 34 | 1,079 |
| 5 | 1,015 | 15 | 1,036 | 25 | 1,064 | 35 | 1,081 |
| 6 | 1,017 | 16 | 1,039 | 26 | 1,067 | 36 | 1,082 |
| 7 | 1,019 | 17 | 1,041 | 27 | 1,069 | 37 | 1,083 |
| 8 | 1,020 | 18 | 1,043 | 28 | 1,071 | 38 | 1,085 |
| 9 | 1,023 | 19 | 1,045 | 29 | 1,073 | 39 | 1,086 |
| 10 | 1,025 | 20 | 1,049 | 30 | 1,075 | 40 | 1,087 |

Normalschwefelsäure unter Anwendung von Methylorange oder Cochenille als Indicator zurücktitrirt. Unter Zugrundelegung der Reaction $6CH_2O + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$ lässt sich aus der verbrauchten Ammoniakmenge der ursprünglich vorhandene Formaldehyd berechnen. $4CH_2O$ entsprechen $1H_2SO_4$.

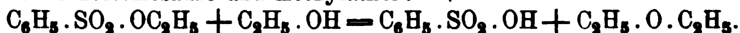
Reiner Aether soll nach D. B. Dott[1]) ein spec. Gew. von nicht über 0,724 (bei 15°) besitzen, während gleichzeitig methylhaltiger Aether zugelassen werden sollte von einem spec. Gew. nicht über 0,718.

Aetherherstellung. Nach F. Krafft und A. Roos (D. R. P. Nr. 69115) erhält man aus Benzolsulfochlorid und Aethylalkohol den Benzolsulfosäureäthylester $C_6H_5.SO_2.OC_2H_5$ als eine unter 15 Millim. Druck bei 150° siedende Flüssigkeit:



$$C_6H_5.SO_2Cl + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + ClH.$$

Beim Erhitzen von Sulfochloriden mit Alkoholen entstehen sehr oft keine Sulfosäureester, sondern freie Sulfosäuren. Es werden nämlich in diesem Falle die zunächst gebildeten Sulfosäureester alsbald durch ein zweite Molecül des Alkohols zerlegt, und diese Alkoholspaltung liefert neben der Sulfosäure den entsprechenden Aether. — Beispielsweise entsteht aus Benzolsulfosäureäthylester und Aethylalkohol in der Wärme freie Benzolsulfosäure und Aethyläther:

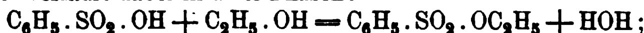


$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.O.C_2H_5.$$

Bedeutung für die Darstellung des Aethyläthers und dessen Homologen erlangen diese Beobachtungen dadurch, dass für die Gewinnung des Aethers eine vorausgehende Reindarstellung des Sulfosäureesters in vielen Fällen nicht erforderlich ist; man kann vielmehr zu der auf geeignete Temperatur erhitzten Sulfosäure den Alkohol zufliessen lassen und erhält dann sofort ein Destillat von Aether neben Wasser und unzersetztem Alkohol, während die Sulfosäure immer wieder regenerirt wird. Lässt man Aethylalkohol oder starken Weingeist zu Benzolsulfosäure oder einer anderen Sulfosäure zufliessen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Mischung bei einer Temperatur von 135 bis 145° in lebhaftem Sieden erhalten wird, dann findet man im Destillat Aethyläther

1) Pharm. Ztg. 1893 S. 78.

und Wasser neben unzersetztem Alkohol. Die Bildung des Aethers aus Alkohol verläuft dabei in zwei Phasen:



$$C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + HOH;$$



$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.O.C_2H_5.$$

Reines Chloroform erhält die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 70614) dadurch, dass sie aus rohem Chloroform das Salicylid-Chloroform $(C_{14}H_8O_4 + CHCl_3)_2$ darstellt und dieses durch Destillation in Salicylid und reines Chloroform zerlegt. Man erhitzt das im Pat. 68960 (S. 542) beschriebene Salicylid mit überschüssigem Chloroform einige Zeit lang unter Rückflusskühlung und lässt dann etwa 12 Stunden stehen; das ausgeschiedene Salicylid-Chloroform wird abfiltrirt, abgepresst und bei niederer Temperatur getrocknet. Die trockene Masse wird alsdann in einem Destillationsapparat erhitzt und das überdestillirende reine Chloroform in einer Vorlage aufgefangen. Als Rückstand verbleibt in dem Destillationsgefäss Salicylid, welches man durch Ueberführen in seine Chloroformverbindung aufs Neue zur Herstellung reinen Chloroforms benutzen kann.

Die Zersetzung von alkoholhaltigem Chloroform wird nach D. Brown[1]) durch Zinkjodid und Stärke schon angezeigt, bevor aller Alkohol durch Chlor umgewandelt ist.

Chloroform bespricht O. Schmidt[2]), E. R. Squibb[3]) die Prüfung desselben.

Als Ersatz des Chlorals empfehlen Hanriot und Ch. Richet[4]) das Condensationsprodukt von Chloral und Glucose, welches sie Chloralose nennen. Dasselbe wird durch Erhitzen der beiden Bestandtheile auf 100° erhalten.

Löslichkeit des Jodoforms. G. Vulpius[5]) bestimmte die Löslichkeit bei 17 bis 18°; es bedurfte 1 Th. Jodoform zur Lösung 67 Th. Weingeist von 90,5 Vol.-Proc. Alkoholgehalt, bei Siedetemperatur des nämlichen Weingeistes 9 Th., und von kaltem Aether 5,6 Th.

Jodoformlösungen in Chloroform zeigen nach Müller und W. Kinzel[6]) nur geringe Haltbarkeit.

Zur Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen empfiehlt Francois[7]) die Zersetzung des Jodoforms durch Silbernitrat nach Greshoff:



$$CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = 3AgJ + 3HNO_3 + CO.$$

Acetonbestimmung. F. Robineau und G. Rollin[8]) schlagen zur volumetrischen Bestimmung von Aceton vor, dasselbe in

1) Pharm. Journ. Transact. 53 S. 321.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 191.
3) Pharm. Rundschau 1893 S. 152; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 544.
4) Compt. rend. 116 S. 63.
5) Pharm. Centralh. 1893 S. 118.
6) Pharm. Ztg. 1893 S. 291 u. 387.
7) Pharm. Ztg. 1893 S. 267; Journ. de pharm. et de chim. 1893 Nr. 8.
8) Monit. scient. 1893 S. 272.

stark alkalischer Lösung bei Gegenwart von Jodkalium mit einer titrirten Hypochloritlösung in Jodoform überzuführen. Solange noch Aceton vorhanden ist, wird kein Jod frei und keine Blaufärbung mit Stärkelösung erhalten. Man bestimmt den Endpunkt der Reaction durch Tüpfelprobe. Die anzuwendenden Lösungen sind: 1. Von einer Lösung von 2 Grm. Aceton in 1 Liter Wasser werden 100 Kubikcentim. mit 20 Kubikcentim. Natronlauge 28° Bé. vermischt und 10 Grm. Jodkali darin aufgelöst. 2. 500 Kubikcentim. conc. Hypochloritlösung des Handels vermischt mit 10 Kubikcentim. reiner Natronlauge 36° Bé. Die Hypochloritlösung wird auf reines, aus der Bisulfitverbindung dargestelltes Aceton eingestellt.

Monochloraceton erhält man nach P. Fritsch (D. R. P. Nr. 69 039) durch Zusatz von salzsäurebindenden Mitteln bei der Chlorirung. In ein Gefäss, welches von aussen durch fliessendes Wasser gekühlt wird und welches mit Rückflusskühler verbunden ist, bringt man etwa 10 Th. Marmor und 40 Th. Aceton; dann leitet man einen nicht zu starken Chlorstrom ein und lässt aus einem Tropftrichter langsam Wasser — im Ganzen 18 bis 20 Th. — zutropfen; die Chlorirung wird unterbrochen, wenn nur noch wenig Marmor vorhanden ist. Nach etwa 24 Stunden werden die beiden Schichten getrennt; die obere enthält Aceton und Monochloraceton, die untere stellt eine wässerige Chlorcalciumlösung dar und hält noch etwas Aceton und sehr wenig Monochloraceton. Die obere Schicht wird sorgfältig fractionirt. Das bei 118 bis 120° siedende Produkt ist ein fast absolut reines Monochloraceton; das spec. Gewicht ist 1,154 bei 15°.

Die Herstellung von reinem Amylen $CH_3.CH:C:(CH_3)_2$ geschieht nach C. A. F. Kahlbaum[1] (D. R. P. Nr. 66 866) durch Abspaltung aus tertiärem Amylakohol (Amylenhydrat) $(CH_3)_2:C.(C_2H_5).OH$. In ein Destillirgefäss mit guter Kühlvorrichtung bringt man z. B. 3 Kilogrm. krystallisirte Oxalsäure. Nachdem dieselbe im Dampfbade auf 60 bis 90° erwärmt ist, lässt man durch einen Hahn in regelmässigem Strahl tertiären Amylalkohol hinzufliessen; dieser spaltet sich sofort in Wasser und Amylen, welches in dem Maasse, wie der Alkohol nachfliesst, überdestillirt und den grössten Theil des Wassers mitführt. Obwohl der Process sich unbegrenzt lange fortsetzen lässt, ist es zweckmässig, die Oxalsäure zu erneuern, nachdem 25 bis 30 Kilogrm. tertiärer Amylalkohol gespalten sind. Statt der krystallisirten Oxalsäure kann die wasserfreie Oxalsäure oder Weinsäure, Citronensäure in gleicher Weise angewendet werden. Die Reaction tritt auch ein bei Benutzung von Phosphorsäurehydrat ($H_3PO_4$) oder einer 60- bis 80proc. wässerigen Lösung desselben.

Organische Elektrosynthesen. S. P. Mulliken[2]) untersuchte die Elektrolyse von Natriumdiäthylmalonsäureester und von Acetylaceton.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 203.
2) Americ. Chem. Journ. 15 S. 523; Berichte 1893 S. 884.

## Organische Säuren (einschl. Cyanverbindungen).

ur Gewinnung hochgrädiger Essigsäure aus Säge-
ı und sonstigen Holzabfällen will F. J. Bergmann (D. R. P.
147) durch Pressen entwässern und dann verkohlen [1]).
olzverkohlungsanstalt in Lohe erzielte nach Briest [2])
e proc. Ausbeuten:

| | Holzessig-produkte | Essigsäure | Holzkohle | Theer |
|---|---|---|---|---|
| olz . . . | 39 | 2 | 25 | 12 |
| olz . . . | 48 | 5 | 23 | 4 |
| olz . . . | 47 | 5,2 | 24 | 6 |

s rohe Holzessigprodukt wird destillirt, ein Theil der schwer en empyreumatischen Bestandtheile bleibt als Theer zurück. Der ıeil des Destillates, der Holzgeist, wird unmittelbar durch Con- n gewonnen; den zweiten Theil des Destillates, die Essigsäure, an in Kalkgefässe, um später durch Eindampfen dieser Flüssig- igsauren Kalk darzustellen. Das erste Destillat, der Holzgeist, h ölige Bestandtheile stark verunreinigt und so kaum zu verwen- shalb das Produkt der Ruhe überlassen bleibt. Die zum Theil ten Bestandtheile (Theeröle) setzen sich ab, der Holzgeist wird en und mehrfach rectificirt. Die zum Rectificiren angewandten e sind der Ammoniak- und der Alkoholindustrie entnommen. gewonnene Holzgeist ist mit Wasser mischbar, ohne sich zu ein Zeichen, dass die Waare rein ist. Bei Darstellung des Holz- wird die Reinigung sehr dadurch erschwert, dass die fremden theile ungemein fest der Essigsäure anhaften, und ein Theil da- · durch späteres Eindampfen und scharfes Trocknen entfernt kann. Naturgemäss aber muss eine Zersetzung des essigsauren durch zu hohe Temperatur vermieden werden. Da die Ver- stemperatur der theerigen Bestandtheile und die Zersetzungs- tur des essigsauren Kalkes sehr nahe bei einander liegen, so ist Aufmerksamkeit unbedingt nöthig. Die Ausbeute an reinen ver- en Nebenprodukten gegenüber dem Gewichte des verarbeiteten st gering, sodass jeder Verlust vermieden werden muss. Es be- B. die Ausbeute an Holzgeist noch nicht 1 Proc. vom Gewichte gasten Holzes.

ssiggährung und Schnellessigfabrikation. F. La- ebt hervor, dass Pasteur nie mit Reinkulturen gearbeitet hat, daher zweifelhaft ist, welchen Essigbilder er mit Mycoderma

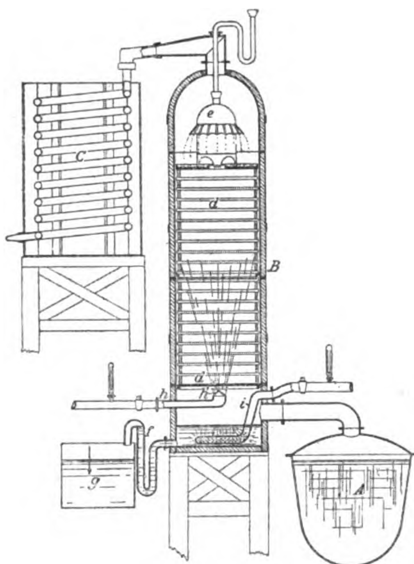
Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *25.
Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893 S. 1490.
Centralbl. f. Bakteriol. 13 S. 684.

aceti bezeichnet. Kützing hat 1837 (J. pr. Chem. Bd. 11) zuerst die organisirte Natur der Essigmutter erkannt, Turpin (1840) hat das Verdienst, zuerst einen Sprosspilz bei der Essiggährung beobachtet zu haben. Lafar hat den Sprosspilz in einem Biergeläger gefunden. Die Art des Wachsthums zeigt Aehnlichkeit mit Mycoderma vini. Ob neben Essigsäure von ihm auch noch andere Säuren gebildet werden, ist noch nicht endgültig festgestellt. — Von Lafar wurden 24 Kölbchen von etwa 250 Kubikcentim. mit je 100 Kubikcentim. Lagerbier beschickt, mit Baumwollpfropf verschlossen und, mit Papierkappen überzogen, an 3 auf einander folgenden Tagen je 25 Minuten im Dampftopf erhitzt. Alsdann wurden 23 davon mit einer jungen kräftigen Haut des Sprosspilzes geimpft und bei 25° hingestellt. Das ausgesäte Hautstückchen vertheilte sich schnell auf die Oberfläche, und nach 23 Stunden war schon ein die ganze Oberfläche überspannendes dünnes Häutchen vorhanden. Am 7. Tage war dasselbe schon gefaltet; nach weiteren 8 Tagen war die Kahmdecke von Mycoderma vini (cerevisiae) ausgebildet. Die Flüssigkeit blieb in der ganzen Zeit blank. Bei auch nur schwacher Erschütterung lösten sich oben kleine Theilchen von der Decke und bewirkten eine geringe vorübergehende Trübung. Schon 23 Stunden nach der Versuchsanstellung war ein feiner, esterartiger Geruch zu erkennen, der am 13. Versuchstag, ebenso wie die Säureproduktion am stärksten war. Der Geruch war fein säuerlich, obstartig erfrischend. Der Geschmack der trüben Flüssigkeit war rauh, jedoch nicht unangenehm. Dieselbe Probe filtrirt ergab aber einen sehr angenehmen Geschmack, von dem eines guten Weinessigs nicht unterscheidbar. Die von Pasteur in seinen „Études sur le vinaigre" aufgestellte Behauptung, dass Mycoderma vini (bezw. cerevisiae) den Alkohol direct und ohne intermediäre Bildung von Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, ist daher nicht mehr aufrecht zu erhalten. Es gibt vielmehr mindestens einen Sprosspilz genannter Art, welcher kräftig Essiggährung hervorzurufen vermag.

Erzeugung hochprocentiger Essigsäure. Nach L. Rohrmann (D. R. P. Nr. 66761) wird die früher (J. 1892. 441) angegebene Erhitzung durch Einführung trockner Luft von 120 bis 130° oder überhitzten Wasserdampf ersetzt. Es wird ein Heissluftrohr *h* (Fig. 105) über dem Spiegel des sich auf dem Boden ansammelnden flüssigen Reinigungsmittels (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Chromsäure) in den Untersatz des Thurmes eingeführt. Das Rohr ist mit einer kegelförmigen, vielfach durchlochten Kappe $h^1$ versehen, durch welche die eingeleitete heisse Luft oder der überhitzte Wasserdampf in den Thurm einströmt. Die Löcher in der Kappe sind so gestellt, dass die Luft oder der Dampf in einem Strahlenbüschel austritt und dieser nach oben hin sich immer mehr ausbreitet, bis die Strahlen gegen die Thurmwandung stossen. — Zunächst wird durch ein solches Gebläse die Temperatur im Thurm mit Sicherheit auf diejenige Höhe gebracht und in dieser erhalten, welche nöthig ist, um die concentrirte Essigsäure dampfförmig

zu erhalten. Zweitens kann bei etwaiger Ueberhitzung des Thurmes kalte Luft durch das Rohr eingeblasen werden. Drittens werden durch den Luftstrom das in den Essigsäuredämpfen etwa vorhandene Empyreuma und Chlorgas durch die Kühlschlange *C* hindurch, in welcher sich die Essigsäure condensirt, ausgetrieben. — Früher war unter dem Boden des Thurmes ein Heizraum vorgesehen, dessen Hitze die etwa von der Reinigungsflüssigkeit aufgenommene Essigsäure wieder austreiben soll. Auch dieser Raum lässt sich vortheilhafter durch ein Heissluftrohr *i* ersetzen, welches direct in die Bodenflüssigkeit hineinragt und dort mit vielen Luftauslassöffnungen versehen ist. Die heisse eingeblasene Luft oder auch trockener, überhitzter Dampf verwandelt die flüssig gewordene Essigsäure wieder in Dampf und treibt sie aus der Flüssigkeit heraus. Die Luftzuführungsrohre *h* und *i* sind mit Thermometern und Verschlusshähnen an entsprechenden Stellen versehen.

Fig. 105.




Zur Säurebestimmung in Essig versetzt L. Vanino[1]) die Probe mit Jodkalium, Jodat und Wasserstoffsuperoxyd und misst den entwickelten Sauerstoff.

Zur Abscheidung von Thonerde und Eisen aus den damit verunreinigten weinsauren Laugen werden nach Halenke und Möslinger (D. R. P. Nr. 71369) die Laugen mit soviel Chlormagnesium versetzt, dass auf 1 Th. vorhandener Thonerde mindestens 2 Th. Magnesia entfallen. Darauf wird entweder die gesammte Weinsäure in Form des Kalksalzes durch Aetzkalk, Chlorcalcium u. s. w. in bekannter Weise gefällt und hierauf das Fällungsprodukt, welches ausser Kalk und Magnesia die Gesammtmenge des vorhandenen Eisens und der Thonerde enthält, entweder in der Flüssigkeit direct oder nach seiner Trennung von der Flüssigkeit mit Kalium- oder Natriumcarbonat in zur Zersetzung hinreichender Menge gekocht. Oder es wird mit Umgehung der Kalkfällung die in obiger Weise mit Chlormagnesium versetzte Lauge direct mit Potasche oder Soda gekocht. Die von dem leicht filtrirbaren Niederschlage der kohlensauren Erdalkalien und der

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 676.

Erden getrennte Lösung enthält die gesammte Weinsäure als weinsaures Alkali und ist frei von Thonerde und bis auf unerhebliche Spuren auch frei von Eisen. Für die Zwecke der Weinsteinsäurefabrikation werden die so gereinigten Laugen nach schwachem Ansäuern mit dem aus der Zersetzung des weinsauren Kalkes im Hauptbetriebe abfallenden, noch feuchten Gyps in der Wärme digerirt und der entstandene eisen- und thonerdefreie weinsaure Kalk in den Hauptbetrieb zurückgeführt [1]).

Löslichkeit des Weinsteins in verdünntem Alkohol. Nach W. H. Wenger [2]) löst ein Liter Weingeist bei 25°:

| Stärke des Alkohols | Weinstein |
|---|---|
| 90 Proc. | 0,15 Grm. |
| 80 " | 0,19 " |
| 70 " | 0,30 " |
| 60 " | 0,41 " |
| 50 " | 0,79 " |
| 40 " | 1,32 " |
| 30 " | 1,96 " |
| 20 " | 3,01 " |
| 10 " | 4,51 " |
| Wasser | 5,75 " |

Zum Nachweis von Blei in Weinsäure und Citronensäure wird nach R. Warington [3]) die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit 1 Tropfen Schwefelammon versetzt; noch 0,0001 Proc. lassen sich so erkennen und colorimetrisch bestimmen.

Alkalisalze der Citronensäure untersuchte Th. Salzer [4]).

Zur Gewinnung von Eichenrindentannin wird nach H. Trimble und J. C. Peacock [5]) die grob gepulverte Eichenrinde mit Aceton durchfeuchtet, fest in einen Percolator gepackt und dann mit Aceton nochmals durchfeuchtet, bis Abtropfen an der Spitze des Percolators beginnt; dann wird die Oeffnung unten verkorkt und 48 Stunden Zeit zum Maceriren gegeben. Die Oberfläche des Percolators wird durch eine Glas- oder Kautschukplatte geschlossen. Nach Verlauf von 48 Stunden wird rasch percolirt, bis so viele Liter Percolat erhalten sind, als Kilogramm Rinde in Arbeit genommen wurden. In der Regel ist die Rinde dann erschöpft. Das Aceton wird dann durch Destillation auf dem Wasserbade, anfangs unter gewöhnlichem, später bei vermindertem Druck abdestillirt. Das hinterbleibende halbflüssige, rothbraune Extract wird demnächst mit Wasser erwärmt, in dem es zumeist löslich ist. Nach dem Abkühlen wird filtrirt. Das Filtrat wird dann so lange mit kaltem Wasser verdünnt, als noch eine Fällung stattfindet. Es wird dann filtrirt und das Filtrat mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt. Die gesammten Essigätherlösungen werden dann bei niedrigem Druck zur

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 655.
2) Amer. Chem. Journ. 14 S. 624.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 12 S. 97.
4) Archiv der Pharm. 231 S. 514.
5) Pharm. Rundschau 1893 S. 214.

Wiedergewinnung des Aethers abdestillirt. Das Tannin hinterbleibt dabei in einer schwammartigen Masse. Es wird dann mit kaltem Wasser behandelt und nach dem Filtriren der Lösung nochmals durch Essigäther ausgeschüttelt. Dieses wird so oft wiederholt, bis das Tannin leicht und klar wasserlöslich ist. Dasselbe hat einen starken Geruch nach Essigäther, kann aber durch Lösen in Aether, Filtriren der Lösung und Abdestilliren des Aethers bei niedrigem Drucke geruchfrei erhalten werden, wenn der hinterbleibende Rückstand mit absolutem Aether digerirt wird, wodurch die letzten Spuren von Harz und Farbestoff entfernt werden.

Zur Gewinnung von Cyan aus Gasen will F. Hornig (D. R. P. Nr. 68 833) der Gasreinigungsmasse 10 Proc. Eisensulfat zusetzen, so dass das Ammoniak des Cyanammoniums sich mit der Säure des zugesetzten Metallsalzes verbindet, während das frei gewordene Cyan mit dem Eisenoxydhydrat der Reinigungsmasse Ferrocyan bildet. Statt dessen soll man auch 6,6 Proc. Schwefelsäure oder 10 Proc. Braunstein zusetzen können, um ebenfalls Sulfat zu bilden, im letzteren Falle durch Oxydation des Gasschwefels.

Zur Herstellung von Cyanalkalien will P. R. de Lambilly (D. R. P. Nr. 69 316) ein Gemisch aus 10 Th. carburirtem Leuchtgas, 2 bis 3 Th. Stickstoff und 1 Th. Ammoniak über rothglühende Oxyde oder Carbonate von Kalium, Natrium oder Baryum leiten. Zur Herstellung der zu cyanisirenden Masse löst man 100 Th. Alkali in wenig Wasser, setzt 100 Th. Kohle zu, trocknet und fügt noch 20 bis 30 Th. Kalk und 50 Th. Eisenfeilspäne hinzu. Im Uebrigen wird wie bei Pat. 63 722 (J. 1892. 323) verfahren.

Ferricyansalze der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 69 014). Bekanntlich werden die Ferricyanalkalisalze, wie rothes Blutlaugensalz, durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyansalze gewonnen. Hierbei hat sich der Missstand herausgestellt, dass man das Ferrisalz zunächst in unreiner, fester oder gelöster Form erhält, da entweder das Oxydationsmittel mit in Lösung gelangt, wie bei Chlor oder Brom, oder sich, wie bei Anwendung des elektrischen Stromes, Aetzalkali bildet, welches selbstverständlich ebenfalls in Lösung bleibt. Um diesem Missstande abzuhelfen, soll man die Oxydation in Gegenwart eines Erdalkalisalzes vollziehen und dadurch den oxydirenden Sauerstoff an Erdalkalimetall binden. Bei Durchführung der Oxydation mit dem elektrischen Strom, sowie mit Permanganat oder einem anderen Oxydationsmittel, welches an sich keine löslichen Verbindungen zurücklässt, erhält man sofort das Ferrisalz in reiner Lösung, wenn man nur die geringe Menge des etwa in Lösung gelangenden Aetzerdalkalis durch Kohlensäure, gegebenenfalls durch Schwefelsäure ausfällt.



$$3Ca_2FeCy_6 + 7K_4FeCy_6 + 2KMnO_4 = 10K_3FeCy_6 + 2MnO + 6CaO.$$

Das Manganoxydul und die grössere Menge des Aetzkalkes bleiben ungelöst zurück und die beim Filtriren mit übergehende geringe Menge

gelösten Aetzkalkes wird leicht durch Kohlensäure ausgeschieden. Selbstverständlich kann an Stelle des einfachen Erdalkalisalzes des Ferrocyans ein Erdalkali-Alkali-Doppelsalz desselben genommen werden. Auch bei Verwendung von Chlor als Oxydationsmittel verläuft in Gegenwart eines Erdalkalisalzes die Oxydation glatter mit besserer Ausbeute, wenn auch in diesem Falle anders wie bei Oxydationsmitteln, die an sich keine löslichen Verunreinigungen zurücklassen, reine Laugen nicht erzielt werden.

Zur Herstellung von Kaliumferrocyanid wird nach H. N. Warren[1]) Rhodankalium mit einer Zinkeisenlegirung erhitzt.

Zur Herstellung von Kaliumcyanat werden nach H. Erdmann[2]) 200 Grm. völlig wasserfreies Ferrocyankalium mit 150 Grm. geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben und dann die Oxydation in einer geräumigen Schale von Eisen oder Nickel vollzogen, wobei sich kein Ammoniak entwickeln darf (Wassergehalt der Rohstoffe). Das schwarze Reactionsprodukt wird noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemisch von 900 Kubikcentim. 80proc. Alkohol und 100 Kubikcentim. Methylalkohol gekocht. Man gibt die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehendes grosses Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extractionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskrystallisirenden schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgibt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraction. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man gewinnt so etwa 65 Grm. reines, trocknes, nur ganz schwach alkalisch reagirendes Kaliumcyanat.

## Aromatische Verbindungen.

Steinkohlentheerdestillation bespricht Kissel[3]).

Haltbarkeit der Destillirblasen. Zmerzlikar[4]) fand bei den auf der Rütgers'schen Fabrik in Oberschlesien in Thätigkeit befindlichen Blasen starke Corrosionen am Boden sowohl, als auch an der Zarge, und während die zu demselben Zwecke verwendeten steirischen Destillirblasen 500 bis 700 Destillationen aushalten, sind andere bereits nach einigen Operationen unbrauchbar. Durch Analyse wurde ein Kohlenstoffgehalt von 0,08 Proc. und ein Phosphorgehalt von 0,04 Proc. festgestellt, ein Ergebniss, welches nicht ungünstig genannt werden kann,

1) Chemic. News 68 S. 100.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2438.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 61.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 310.

höherer Kohlenstoffgehalt wegen der damit verbundenen Stei- der Sprödigkeit von den Blechfabrikanten nicht verlangt kann.

e Gewinnung von Benzol und dessen Homologen bei der Steinkohlen- und Brandschiefer-Destillation entstehenden geschieht nach Ch. Heinzerling (D. R. P. Nr. 66 644) durch ssion und Expansion, wobei die Abscheidung des Benzols aus den irten, der Akkühlung zu unterwerfenden Gasen bewirkt wird nleiten in abgekühlte Salzlösungen, wie Kochsalz-, Chlorcalcium- liche Salzlösungen mit niedrigem Gefrierpunkt, welche Benzol sen Homologen nicht lösen, und welche durch die expandirten, nzol befreiten Gase nach dem Gegenstromprincip indirect ge- erden und wobei die comprimirten, abgekühlten Gase zur Arbeits- für die Compression von noch nicht vom Benzol befreiten Gas- benutzt werden können.

cen aus Theer schmilzt nach E. Bamberger und F. Chatta- bei 364, ist also der höchstschmelzende Kohlenwasserstoff; das niss zu ähnlichen Kohlenwasserstoffen ist:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_4$ . CH | $C_6H_4$ . CH | $C_{10}H_6$ . CH |
| $\dot{C}_6H_4$ . $\ddot{C}H$ | $\dot{C}_{10}H_6$ . $\ddot{C}H$ | $\dot{C}_{10}H_6$ . $\ddot{C}H$ |
| Phenanthren | Chrysen | Picen |

iophen bildet nach C. Liebermann[2]) wie Benzol rasch nde Krystallverbindungen.

ır Reinigung von Toluol und Benzol wird nach R. J. ell[3]) z. B. das aus Oelgas abgeschiedene rohe Toluol mit Schwefel- on 1,803 spec. Gew. gut gemischt, dann mit Natronlauge ent- und rectificirt. Es sollen auf diese Weise die Paraffine durch risation abgeschieden werden.

othwerden des Phenoles. Nach A. Richardson[4]) ent- Phenol durch Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit stoffsuperoxyd (vgl. J. 1892. 447).

ır Darstellung von reinem p-Xylidin werden von den nfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 71 969) logrm. rohes p-Xylidin mit 106 Kilogrm. Benzaldehyd vermischt rchgerührt. Die Masse erwärmt sich auf etwa 60° unter Wasser- dung. Durch Wärmezufuhr kann man die Reaction beschleunigen. bildete Wasser trennt man entweder durch Absitzenlassen der Masse in geeigneten hohen Gefässen, wobei es sich oben an- lt, oder man verdampft es durch längeres Erwärmen. Das rück- e Oel erstarrt schliesslich zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. ystallisation ist meist nach 24 Stunden beendet. Durch Pressen

Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1751.
Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 853.
) Chemic. News 68 S. 27.
) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 415.

und Schleudern entfernt man das anhaftende Oel und durch Waschen mit Sprit kann das Produkt leicht weiter gereinigt werden. Diese feste Benzylidenverbindung krystallisirt leicht in schönen schwachgelb gefärbten Krystallen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 102 bis 103°. Die Zersetzung geschieht durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure u. s. w. und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf. Der erhaltene Benzaldehyd kann direct wieder zur Darstellung neuer Benzylidenverbindung dienen. Aus dem Destillationsrückstand bläst man dann nach Zusatz von Alkalilauge oder Kalkmilch das p-Xylidin ab. Das so erhaltene p-Xylidin ist ganz rein, siedet bei 213,5° und erstarrt beim Abkühlen schnell zu einer bei 15° schmelzenden weissen Krystallmasse. Die ölig abfallenden Benzylidenverbindungen werden auf gleiche Weise in Benzaldehyd und rohes Xylidin gespalten.

Zur Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon verwenden dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 68474) flüssige Schwefligsäure. Diese wird in eisernen Cylindern versendet, deren Inhalt 500 bis 1000 Kilogrm. beträgt. Aus den Cylindern wird die Schwefligsäure in schmiedeiserne Behälter übergedrückt, aus Kesselblech genietete Behälter, in welchen die Säure bei Sommertemperatur unter einem Druck von etwa 3 Atm. steht. Durch die Arbeitsweise der Wiedergewinnung steigt der Druck auf 5 bis 6 Atm. Zu Anfang werden 600 Kilogrm. Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührwerk versehenen, stehenden, geschlossenen Cylinder aus Schmiedeisen eingefüllt; nach dem Schliessen des Deckels werden 2400 Kilogrm. Schwefeldioxyd hinzugedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene Schwefligsäure zu gewinnen. Nach kurzem Rühren hat die Schwefligsäure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eigenen Druck in einen eisernen Filterthurm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt, während die Mutterlauge in einen daneben befindlichen geschlossenen Kessel getrieben wird. Der Filterthurm ist mit einem Dampfmantel versehen, um durch Wärme die in dem gereinigten Anthracen verbleibende Schwefligsäure abzutreiben. Die Mutterlauge wird in dem Kessel, in welchem sie gesammelt wurde, mittels Dampfmantels erwärmt, und es siedet so die Schwefligsäure leicht und völlig ab, worauf der unter 100° schmelzende Rückstand als werthlos (da er nur wenige Procente Anthracen enthält) abgelassen wird. Die Schwefligsäure, welche bei diesen verschiedenen Operationen vergast wird, wird durch eine kupferne, mit Wasser gekühlte Schlange und ferner durch den Bronzecylinder einer Druckpumpe geleitet, so dass dieselbe verflüssigt wieder den Vorrathsgefässen zufliesst. In derselben Weise kann auch die Reinigung des Anthrachinons bewerkstelligt werden. Behandelt man dasselbe z. B. mit dem vierfachen Gewicht Schwefligsäure, so bringt man begleitende Körper, welche für die Wasserverarbeitung schädlich sind, mit Leichtigkeit in Lösung, vom Anthrachinon dagegen noch nicht 1 Proc.

Zur Abscheidung hydroxylirter organischer Stoffe aus wässrigen Lösungen verwendet die Gewerkschaft Messel (D. R. P. Nr. 68944) Bleisulfat. Resorcinlösung wird z. B. mit einem Ueberschuss von Bleisulfatpaste angerührt und nun allmählich so lange verdünnte Natronlauge zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt und auch nach längerem Rühren diese Reaction behält:



$$C_6H_4(OH)_2 + 2NaOH + PbSO_4 = C_6H_4(O_2Pb) + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Ueberschuss von Alkali verhindert die quantitative Abscheidung. Der Niederschlag wird durch Filtriren und Waschen von Salzen befreit und mit Schwefelsäure umgesetzt. Die Abscheidung von Brenzcatechin aus den wässerigen Antheilen der Produkte trockener Destillation von Holz, bituminösen Stoffen, Braunkohle u. dgl., welche in ganz analoger Weise vor sich geht, nur dass man vortheilhaft das Aetznatron durch kohlensaures Natron ersetzt und damit gleichzeitig eine Trennung von anderen Körpern bewirkt.

Schmelzpunktbestimmungen von E. Haase[1]) ergaben:

| Stoff | Formel | Schmelpunkt |
|---|---|---|
| Chlorbenzol . . . . . | $C_6H_5Cl$ | — 44,9° |
| Brombenzol . . . . . | $C_6H_5Br$ | — 31,1 |
| Jodbenzol . . . . . | $C_6H_5J$ | — 29,8 |
| o-Chlortoluol . . . . | $C_7H_7Cl$ | — 34,0 |
| m-Chlortoluol . . . . | $C_7H_7Cl$ | — 47,8 |
| p-Chlortoluol . . . . | $C_7H_7Cl$ | + 7,4 |
| o-Bromtoluol . . . . | $C_7H_7Br$ | — 25,9 |
| m-Bromtoluol . . . . | $C_7H_7Br$ | — 39,8 |
| p-Bromtoluol . . . . | $C_7H_7Br$ | + 28,2 |
| Chloroform . . . . . | $CHCl_3$ | — 62,0 |
| Chlorpikrin . . . . . | $CCl_3NO_2$ | — 64,0 |
| Aethylenchlorid . . . | $C_2H_4Cl_2$ | — 42,0 |
| Benzylchlorid . . . . | $C_7H_7Cl$ | — 48,0 |
| Benzotrichlorid . . . . | $C_7H_5Cl_3$ | — 22,5 |
| Benzaldehyd . . . . | $C_7H_6O$ | — 26,0 |
| Zinkmethyl . . . . . | $C_2H_6Zn$ | — 40,0 |
| Zinkäthyl . . . . . | $C_4H_{10}Zn$ | — 28,0 |

Pikrinsäure bringt die Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 69897) in eine dichte und leichter schmelzbare Form. Man bringt die Mischung von Pikrinsäure mit 5 bis 10 Proc. Trinitrotoluol in entsprechende Formen und erhitzt sie darin mit oder ohne Anwendung von Druck kurze Zeit auf eine Temperatur, welche höher als 82° liegt. Das Trinitrotoluol schmilzt und kittet die Pikrinsäurekrystalle zusammen, so dass die Mischung nach dem Erkalten eine harte Masse bildet. Wie die Herstellung dieser Sprengkörper völlig gefahrlos ist, so sind sie auch bei ihrer Benutzung und Versendung vollkommen gefahrlos. Das Trinitrotoluol ist selbst ein Sprengstoff, jedoch von etwas geringerer Brisanz als die Pikrinsäure[2]).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1053.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 465.

Herstellung von Pikrinsäure. Nach H. Köhler (D.R.P. Nr. 67074) lassen sich im Phenol bei Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure oder anderen Condensationsmitteln 3 Wasserstoffatome nach einander durch Sulfo- und Nitrogruppen ersetzen. Man erhält auf diese Weise quantitativ o-Nitrophenol-p-sulfosäure, p-Nitrophenol-o-sulfosäure, Dinitrophenol-o- und p-sulfosäure und Nitrophenoldisulfosäure. Geht man von der o-Phenolsulfosäure aus, so bekommt man in Folge theilweiser Umlagerung der Sulfogruppe Gemische von Nitroverbindungen der o- und p-Phenolsulfosäure. Zur Darstellung von Dinitrophenol-p-sulfosäure werden 100 Th. Phenol durch Erwärmen in 1000 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 80° in Phenolsulfosäure übergeführt. Hierauf wird diese nach einander in Nitro- und Dinitrophenolsulfosäure umgewandelt, indem man in die anfangs gekühlte Lösung 192 Th. (2 Mol.) trockenen gepulverten Chilisalpeter in kleinen Posten einträgt. Hierbei lässt man allmählich die Temperatur bis 100° steigen. Wenn alles gelöst ist, wird langsam auf 140° erhitzt. Jetzt verdünnt man mit Wasser und gibt zu der heissen Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Durch Filtriren wird die Lösung des Kalksalzes der Sulfosäure vom Gyps getrennt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Dinitrophenolsulfosäure ausscheidet. Zur Darstellung von Nitrophenoldisulfosäure werden 100 Th. Phenol in 1000 Th. concentrirter Schwefelsäure durch zweistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° in Phenoldisulfosäure und darauf durch Eintragen von 96 Th. (1 Mol.) gepulvertem trockenen Chilisalpeter und Erhitzen auf 140° in Nitrophenoldisulfosäure übergeführt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und scheidet die Nitrophenoldisulfosäure in derselben Weise mittels des Kalksalzes ab wie die Dinitrosulfosäure. — In ähnlicher Weise lassen sich die übrigen nitrirten Phenolsulfosäuren darstellen. Jene dreifach substituirten Phenole geben beim Erhitzen mit Salpetersäure Pikrinsäure. 100 Th. Phenol werden in Dinitrophenolsulfosäure übergeführt, darauf mit 320 Th. Wasser verdünnt und in die noch 80 bis 90° heisse Lösung 148 Th. Chilisalpeter eingetragen. Alsdann wird in etwa 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Schwefelsäure von der Pikrinsäure und dem ausgeschiedenen Natriumbisulfat und laugt letzteres mit Wasser aus. Oder Phenol wird in Nitrophenoldisulfosäure übergeführt. Zu der Lösung setzt man 320 Th. Wasser und bei 80 bis 90° 244 Th. Chilisalpeter. Indem man darauf die Temperatur in etwa 2 Stunden auf 140° steigert, wird die Nitrophenoldisulfosäure in Pikrinsäure übergeführt.

Zur Darstellung von o-Dinitrobenzol behandelt C. A. Lobry de Bruyn[1]) die bei Herstellung von m-Dinitrobenzol erhaltenen Rückstände mit Salpetersäure.

Zur elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols lösten A. Noyes und A. Clement[2]) 50 Grm. Nitrobenzol in 200 Grm.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 266.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 990.

concentrirter Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.). In diese Lösung wurden eine Platinelektrode von grosser Oberfläche und eine poröse Thonzelle, worin concentrirte Schwefelsäure und eine kleine Platinelektrode sich befanden, eingeführt. Das äussere Gefäss wurde mit einem Asbestmantel umgeben und ein Strom von etwa 3 Amp. (Spannung 5 Volt) wurde während 15 Stunden durch die Lösung geleitet. Die Temperatur blieb zwischen 80 und 90° ohne äussere Erwärmung. Erhalten wurden 30 Grm. Paramidophenolorthosulfonsäure.

Reduction von Nitrobenzol. Nach C. Häussermann[1]) kann die Elektrolyse für die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin nicht in Frage kommen. Auch o- und p-Toluidin lassen sich auf elektrolytischem Wege nicht gewinnen, wenngleich geringe Mengen dieser Stoffe bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen in saurer Lösung entstehen. Dagegen erscheint die Benutzung des elektrischen Stromes zur Erzeugung von Hydrazoverbindungen bez. den isomeren p-Diaminen nicht aussichtslos, sobald es gelingt, Verfahren zu finden, welche den gleichzeitig an der Anode auftretenden Sauerstoff zu verwerthen erlauben. Bevor diese Frage nicht in befriedigender Weise gelöst ist, bietet das elektrolytische Verfahren keine Vortheile vor der Anwendung der gebräuchlichen Reductionsmittel.

Elektrolytische Reduction aromatischer Nitroverbindungen prüften L. Gattermann und K. Koppert[2]). Es ergab sich, dass bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper, welche in concentrirter Schwefelsäure gelöst sind, nicht nur die Nitro- zur Amidogruppe reducirt wird, sondern dass in den meisten Fällen gleichzeitig auch das zur Amidogruppe in der p-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl substituirt wird, dass also scheinbar neben der Reduction auch eine Oxydation stattfindet, welche jedoch, wie aus der dort beschriebenen Versuchsanordnung hervorgeht, nicht etwa durch den bei der Elektrolyse an der Anode sich entwickelnden Sauerstoff veranlasst wird, sondern sich an der Kathode vollzieht. So erhielt man im einfachsten Falle aus Nitrobenzol p-Amidophenol. Aromatische Hydroxylaminderivate können drei Arten von Umlagerung erleiden: 1) in p-Amidophenole, 2) in o-Amidophenole, 3) in Derivate des p-Amidobenzylalkohols.

Elektrolytische Herstellung von Anilin[3]). Man elektrolysirt angeblich eine Lösung von Seesalz ohne Anwendung einer porösen Scheidewand, wobei als Kathode eine Quecksilberschicht dient. Dieses bildet mit dem Natrium ein Amalgam, welches der zersetzenden Wirkung des Wassers mittels Schwefelkohlenstoff entzogen wird. Durch eine passende Vorrichtung wird das Amalgam nach einer Wanne gebracht, in welcher Wasser und Nitrobenzol enthalten sind. Es bildet sich alsdann

1) Chemztg. 1893 S. 209.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1844 u. 2810.
3) Rev. chim. ind. 1893; Elektrotechn. Zeitschrift 1893 S. 494.

kohlensaures Natron, Quecksilber und Wasserstoff, der das Nitrobenzol in Anilin reducirt. Das Quecksilber fällt zu Boden, von wo es mittels eines Hebers nach der Elektrolysirungswanne zurückgebracht wird, um ein neues Amalgam zu bilden. Wenn das gesammte Nitrobenzol reducirt ist, enthält die Wanne ausser Wasser, Soda und Anilin, welches in bekannter Weise gewonnen wird (?).

Zur Herstellung von Benzidinsulfat werden nach H. Teichmann[1]) 100 Grm. Nitrobenzol, 80 Grm. Natronlauge von 1,4 spec. Gew. und 500 Kubikcentim. Wasser in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbad erwärmt. In diese Flüssigkeit werden etwa 160 Grm. Zinkstaub allmählich innerhalb 6 bis 8 Stunden unter fleissigem Umschütteln eingetragen, worauf eine fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt allmählich in etwa 1,5 Liter arsenfreie Salzsäure von 1,2 spec. Gew. einfliessen gelassen, wobei man die Temperatur eventuell unter Zusatz von etwas Eis möglichst niedrig hält. Wenn alles eingetragen ist, erhitzt man die Flüssigkeit durch Einleiten von Dampf zum Sieden und filtrirt heiss von einer geringen Menge Harz ab. Das Filtrat, aus welchem beim Erkalten das schwer lösliche Chlorhydrat ausfällt, wird sofort mit einer gesättigten Glaubersalzlösung versetzt, worauf sich beinahe die gesammte Menge des Benzidins in Form des schwefelsauren Salzes abscheidet. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen stellt dasselbe ein graublaues Pulver dar, dessen Menge etwa 90 Proc. vom Gewicht des angewandten Nitrobenzols beträgt. — E. Erdmann[2]) macht Bemerkungen dazu.

Das Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin von A. Wülfing (D. R. P. Nr. 66 060) besteht darin, dass man aus Dinitrooxaniliddisulfosäure die Abspaltung des Oxalylrestes und der Sulfogruppe, welche nach dem Hauptpatent 65 212 (J. 1892. 455) durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck geschieht, hier durch Erhitzen mit verdünnter, bei 120 bis 150° kochender Schwefelsäure im offenen Gefäss bewirkt.

Die Darstellung von m-Nitranilin und von m-Nitrotoluidinen geschieht nach A. Wülfing (D. R. P. Nr. 67 018) durch theilweise Reduction der entsprechenden m-Dinitroverbindungen. 84 Kilogrm. Dinitrobenzol werden mit 3 Kilogrm. 30proc. Salzsäure oder mit den entsprechenden Mengen 30proc. Essigsäure oder 45proc. Schwefelsäure und 10 Liter Wasser auf 100° erwärmt und bei gutem Umrühren sehr allmählich mit 90 Kilogrm. feinem Eisenpulver versetzt. Allgemein gibt man nur so viel Säure zu, dass durch den Wassergehalt derselben die Fähigkeit der Reductionsmasse, auf Zusatz von viel heissem Wasser die charakteristische heftige Reaction zu geben, nicht vermindert wird. Die Menge des Eisens ist so bemessen, dass nach Beendigung der Reduction ein kleiner Theil des Dinitrokörpers noch unverändert bleibt.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 67.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 163.

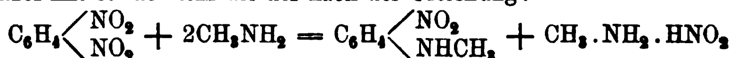
tig mit dem Eisen werden 40 Liter Wasser so zugegeben, dass letzten Posten Eisen auch das letzte Wasser zufliesst. Man rührt noch $^1/_2$ Stunde und bindet die Salzsäure an Alkali. Das produkt enthält neben dem Eisenrückstand das m-Nitranilin, verbrauchtes Dinitrobenzol und ein wenig m-Phenylendiamin. ge des letzteren ist bei gut geleiteter Reduction geringer als es angewendeten Dinitrobenzols. Zur Trennung der Reactions- wurde folgendes Verfahren als zweckmässig befunden. Man denselben 50 Liter heisses Wasser, kocht unter Umrühren auf, n noch 50 Liter kaltes Wasser zu und filtrirt das Wasser ab, e Temperatur der Flüssigkeit auf 50° gesunken ist. Diese Ope- ederholt man ein- bis zweimal. Nachdem man auf diese Weise enylendiamin entfernt hat, extrahirt man den Rückstand mit Benzol, Toluol, Xylol oder Gemischen dieser Kohlenwasserstoffe, chen Lösungsmitteln beim Erkalten direct schönes, reines ilin vom Schmelzpunkt 110° ausfällt. Das Dinitrobenzol bleibt g, da es schon von kaltem Benzol, Toluol, Xylol u. s. w. reich- enommen wird. Das von den Krystallausscheidungen abge- Benzol, Toluol u. s. w. wird ohne Weiteres von Neuem zum n benutzt, und zwar so oft, bis das Dinitrobenzol sich genügend ert hat. Alsdann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf n, der Rückstand mit etwas Salzsäure aufgekocht und nach dem filtrirt. Auf dem Filter bleibt das wiedergewonnene Dinitro- rück, während das Filtrat salzsaures m-Nitranilin enthält, woraus Base mit Alkali fällt. — Ganz analog dem Verfahren zur Dar- les m-Nitranilins arbeitet man bei der Reduction des m-Dinitro- 91 Kilogrm. m-Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70,5°) werden mit . Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure und 10 Liter Wasser erwärmt und sehr allmählich mit 90 Kilogrm. Eisen und 40 Liter ersetzt. Die Weiterverarbeitung der Reactionsmasse ist dieselbe des m-Nitranilins. Es resultirt ein Gemisch der beiden Nitro- ; dasselbe schmilzt bei 50 bis 54°.

zobenzolsäure der Farbwerke vorm. Meister & Brüning (D. R. P. Nr. 70813). Lässt man auf alkalische zollösung Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat oder ähn- ydationsmittel einwirken, so erhält man Diazobenzolsäure $O_2H$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich benzolsäure um zu o-Nitranilin. Beispiel: 10 Th. Anilin werden ter Anwendung von 30 Th. Salzsäure (1,17 spec. Gew.) und Natriumnitrit diazotirt und die Diazoverbindung zu der mit Eis n Mischung von 71 Th. Ferridcyankalium in 250 Th. Wasser Th. Natronlauge von 20 Proc. NaOH langsam zugefügt. Man ange stehen, bis Proben mit Naphtoldisulfosäure R keine Diazo- der Masse mehr geben. Nach dem Ausäthern der Reactions- t, wobei wenig Nebenprodukte in Lösung gehen, säuert man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an, bis Tropäolinpapier

eben violett wird, und äthert einige Male aus. In den Aether geht die Diazobenzolsäure und kann durch Schütteln mit Ammoniak dem Aether entzogen werden. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man die Säure entweder als Bleisalz, oder mit Barytwasser als Barytsalz, oder man säuert vorsichtig an und äthert aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Diazobenzolsäure in silberweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 46° zurück. Sie ist eine starke Säure, löslich in Alkalien, Carbonaten und Ammoniak. Die Säure, wie sie durch Abdestilliren des Aethers gewonnen wird, verpufft, wenn die Temperatur des Wasserbades auf etwa 70° steigt; es ist daher nothwendig, den letzten Aetherrest freiwillig verdunsten zu lassen. Die Diazobenzolsäure wird in o-Nitranilin übergeführt.

Nitrirte Basen aus Benzylidenverbindungen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 72 173). 18,1 Kilogrm. Benzylidenanilin werden in 70 Kilogrm. Schwefelsäure 66° B. eingetragen, wobei man die Temperatur bis auf 50° steigen lässt; dann wird abgekühlt und mit einem Gemisch von 10,8 Kilogrm. Salpetersäure 40° B. und der gleichen Menge Schwefelsäure zwischen 5 und 10° nitrirt. Nach kurzem Stehen wird die Masse in einem Kessel mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und aus der heissgewordenen Flüssigkeit der abgespaltene Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand gibt nach dem Erkalten beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Krystallbrei von p-Nitranilin. Die Ausscheidung wird durch Abstumpfung des grösseren Theiles der Säure mit Alkali eine vollständige. Das ausgeschiedene Produkt ist reines p-Nitranilin; aus Alkohol umkrystallisirt zeigen alle Krystallisationen bis zu denen der letzten Mutterlauge den Schmelzpunkt 148° des p-Nitranilins. Die Ausbeute entspricht über 90 Proc. der Theorie.

Alkylirte Nitraniline der Chemischen Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz (D. R. P. Nr. 72 253). Nach Laubenheimer & Lobry de Bruyn (Ber. 11, 1155 u. 26, 267) reagirt o-Dinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak bei 100° innerhalb 8 Stunden glatt unter Bildung von o-Nitranilin. Es hat sich nun gezeigt, dass man durch Einwirkung primärer und secundärer Amine, wie Methyl-, Aethyl-, Dimethyl-, Benzyl-amin und Anilin, dessen Homologen und Analogen auf o-Dinitrobenzol, allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° innerhalb einiger Minuten, eine glatte Umsetzung zu den alkylirten o-Nitranilinen erreichen kann, und dass man die bei der Reindarstellung von m-Dinitrobenzol aus dem Nitrirungsprodukt des Benzols mit Salpeterschwefelsäure entfallenden Rückstände, welche o-Dinitrobenzol enthalten, verwenden kann, wobei neben alkylirten o-Nitranilinen gleichzeitig ganz reines m-Dinitrobenzol gewonnen wird. — 100 Kilogrm. Rückstände werden nach Feststellung ihres Gehaltes an o-Dinitrobenzol mit etwas mehr als der nach der Gleichung:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right. + 2CH_3NH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NHCH_3\end{matrix}\right. + CH_3.NH_2.HNO_2$$

erforderlichen Menge wässeriger Methylaminlösung und 200 Liter Alkohol in einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Druckkessel unter stetem Umrühren rasch bis auf 100° erhitzt, 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und sodann abgekühlt. Die erkaltete Masse verrührt man mit der nöthigen Menge Natronlauge und treibt Alkohol und Methylamin mittels indirecten Dampfes ab. Der halbflüssige Destillationsrückstand wird durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser vom Natriumnitrit befreit und mit 20proc. Salzsäure unter gutem Durcharbeiten zum Kochen erhitzt, wobei die Nitrobase in Lösung geht und nach dem Erkalten von dem m-Dinitrobenzol durch Filtration getrennt wird. Zur quantitativen Gewinnung der Nitrobase ist es nöthig, das m-Dinitrobenzol wiederholt mit Salzsäure zu digeriren. Zur Gewinnung der freien Nitrobase wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, wobei dieselbe als rothgelbes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel erhalten wird. Das vom Orthoprodukt befreite m-Dinitrobenzol kann durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. — 168 Kilogrm. Rückstände, welche etwa 40 Proc. o-Dinitrobenzol enthalten, werden mit 300 Kilogrm. Anilin 1 Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten mit der nöthigen Menge Natronlauge versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wird sodann zwecks Entfernung des entstandenen Amidoazobenzols wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das ungelöst bleibende durch Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln in m-Dinitrobenzol und o-Nitrodiphenylamin getrennt.

Zur Untersuchung der Anilinöle stellt H. Reinhardt[1]) die Bromirungslauge aus 480 Grm. Brom, 336 Grm. Kalihydrat und 1 Liter Wasser her; nach etwa 2- bis 3stündigem mässigen Kochen wurde auf 9 Liter verdünnt. Unterbromigsaures Salz darf nicht vorhanden sein. Zur Titerstellung sowohl wie zu den Analysen werden etwa 1,5 bis 2 Grm. Oel in 100 Kubikcentim. Bromwasserstoffsäure von 1,45 bis 1,48 spec. Gew. und 1 Liter destillirtem Wasser gelöst und Bromirlauge solange zugegeben, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Brom anzeigt. Für technische Oele berechnet man den Anilingehalt nach der Formel:

$$x = 2{,}377\overline{7}\, v t - 1{,}377\overline{7}\, a \text{ und } p \text{ Proc.} = (x.100):a,$$

worin x das in der angewendeten Oelmenge a enthaltene Anilin, v das verbrauchte Volum Bromirungslauge und t deren Anilintiter bedeutet. — Zur Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit Anilin oder o-Toluidin werden 100 Grm. Oel mit 106 Grm. möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° B.) vermischt und diese Mischung sofort mit der bereitgehaltenen, fast siedenden Lösung der Oxalsäure in der zehnfachen Menge destillirten Wassers versetzt. Diese Lösung muss selbst bei hohem p-Toluidingehalt anfangs ganz klar sein; man lässt sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen.

1) Chemztg. 1893 S. 413.

Die Oxalate werden dann abgesaugt, 3mal mit je 25 Kubikcentim. destillirtem Wasser gewaschen und durch Eintragen in heisse verdünnte Kalilauge (100 Kubikcentim. Kalilauge von 45° B., 200 Kubikcentim. Wasser) zerlegt. Das abgeschiedene Oel wird nach dem Erkalten gesammelt und gewogen. Schliesslich wird es mit Aetzkali getrocknet und der Anilingehalt in der beschriebenen Weise durch Bromtitration ermittelt. Eine einfache Umrechnung ergibt den Gehalt des ursprünglichen Gemisches an p-Toluidin, dem eine für die angegebenen Bedingungen ermittelte, constante Correctur von 2 zugerechnet werden muss.

Zur Herstellung von m-Amidobenzaldehyd werden von Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 66 241) 680 Kilogrm. Eisenvitriol in 2 Kubikm. Wasser gelöst und die Lösung mit 250 Kilogrm. Schlemmkreide gerührt; zu der kochenden Flüssigkeit lässt man unter gutem Rühren eine Lösung von 60 Kilogrm. m-Nitrobenzaldehyd in 120 Kilogrm. Bisulfit von 30 Proc. $NaHSO_3$ und 500 Liter Wasser langsam einfliessen. Unter Bildung von Kohlensäure wird der Nitrokörper sofort reducirt. Es wird heiss abgepresst und die Reactionsflüssigkeit in der in Patentschrift 62 950 (J. 1892. 453) angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Verfahren zur Rückverwandlung der bei der Darstellung von Aminbasen abfallenden Eisenrückstände in unmittelbar zu demselben Zweck wieder verwendbares Eisen der Chemischen Fabrik Grünau — Landshoff & Meyer (D. R. P. Nr. 70 333) besteht darin, dass man die (von löslichen Metallsalzen und ihrem Chlorgehalt befreiten) Rückstände unter Luftabschluss bei einer unter Schmelztemperatur verbleibenden Wärme (ungefähr 900°) zunächst behufs Bildung einer schwammförmigen Masse durch den eigenen Kohlenstoffgehalt theilweise reducirt und darauf die Reduction mit einem zugeführten Kohlenüberschuss bez. reducirenden Gasen zu Ende führt.

Verfahren zur Darstellung von o-Toluolsulfosäure bez. deren Alkalisalze der Gesellschaft für Chemische Industrie (D. R. P. Nr. 68 708) besteht darin, dass die sulfonsauren Salze der p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure, wie dieselben bei der Reduction der p-Diazotoluol-o-sulfosäure mit den Bisulfiten der Alkalien und der alkalischen Erden erhalten werden, durch Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge oder mit Barythydrat zerlegt werden. 280 Th. p-Toluidin-o-sulfosäure (durch Sulfiren von p-Nitrotoluol und Reduction der erhaltenen p-Nitrotoluol-o-sulfosäure dargestellt) werden z. B. mit einer abgekühlten Mischung von 233 Th. Schwefelsäure und 1500 Th. Wasser übergossen und bei einer Temperatur von 7 bis 10° mit einer Lösung von 106,5 Th. Natriumnitrit in 1000 Th. Wasser diazotirt. Diese Mischung wird hierauf unter 5° abgekühlt und in 3000 Th. einer ebenfalls auf diese Temperatur abgekühlten Calciumbisulfitlösung von 4 bis 4,5 Proc. CaO-Gehalt eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird die mit Eis gekühlte Lösung durch Eintragen von 40 Th. Zinkstaub in kleinen Portionen reducirt und nach vollständiger Entfärbung gekalkt, der Nieder-

schlag abgepresst und wiederholt ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden vereinigt, mit 430 Th. festem Barythydrat versetzt und so lange gekocht, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Natronlauge keine Gasentwicklung mehr gibt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird das überschüssige Barythydrat durch Zusatz von Ammoniumcarbonat oder durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Alsdann filtrirt man den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat zu einem Krystallbrei und lässt erkalten. Das krystallinisch ausgeschiedene o-toluolsulfosaure Natron wird abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten.

Parabutylxylolsulfosäure. Nach Fr. Valentiner (D. R. P. Nr. 69 072) werden Isobutylalkohol und Metaxylol vom Siedepunkte 137° in äquivalenten Mengen gemischt und nach und nach in 5 Th. concentrirte Schwefelsäure von 66° B. unter guter Abkühlung eingetragen, um zu vermeiden, dass sich Schwefligsäure bildet. Nach einiger Zeit der Ruhe wird das Gemisch mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, um das noch unangegriffene Condensationsprodukt abzuscheiden; dasselbe sammelt sich in Form einer Oelschicht auf der Flüssigkeit und wird entfernt. Die untere, klare, rosenfarbene Flüssigkeit wird zur Gewinnung der Paraisobutylxylolsulfosäure mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, bis sich der Kolbeninhalt nach einiger Zeit mit weissen Krystallen durchsetzt hat. Durch Abfiltriren werden die Krystalle gesammelt, durch Umkrystallisiren gereinigt, ausgepresst und bei 100° getrocknet.

Zur Verseifung von Phenoläthern verwenden die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 70 718) Aluminiumchlorid. In 15 Kilogrm. Guajacol, welche mit Eiswasser gekühlt werden, trägt man allmählich 12 Kilogrm. Aluminiumchlorid ein, wobei zunächst keine Reaction eintritt. Man nimmt das Reactionsgemisch aus dem Wasser heraus und lässt einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Die Verseifung vollzieht sich hierbei zum Theil. Schliesslich erwärmt man zu deren Vollendung noch 2 bis 3 Stunden auf 200 bis 230°. Unter Entweichen von Chlormethyl erhält man ein festes Reactionsprodukt, welches mit Wasser zersetzt wird. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Brenzcatechin sofort in vollkommen reinem Zustande. — Die Reaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man dem Phenoläther ein indifferentes Lösungsmittel, wie Xylol u. dgl. zufügt. 10 Kilogrm. Guajacol werden unter Kühlung mit 8 bis 10 Kilogrm. Aluminiumchlorid und darauf mit 10 Kilogrm. Toluol oder Xylol versetzt. Man erhitzt dann 4 bis 5 Stunden im Oelbade bis zum schwachen Sieden des Verdünnungsmittels, destillirt letzteres ab und behandelt den festen Rückstand, welcher aus einer Aluminiumverbindung des Brenzcatechins besteht, wie oben beschrieben wurde. — An Stelle des Guajacols lassen sich Kreosol oder Kreosot verwenden; aus ersterem erhält man Homobrenzcatechin, aus letzterem ein Gemenge von

Phenolen (Homobrenzcatechin, Brenzcatechin u. dgl.). — Eine Lösung von 10 Th. o- oder p-Nitrophenetol in dem doppelten Vol. Schwefelkohlenstoff wird mit 10 Th. Aluminiumchlorid versetzt. Es tritt eine lebhafte Reaction ein, die durch Erwärmen beendet wird. Man erhält so 2 Schichten, die obere besteht aus Schwefelkohlenstoff, die untere aus dem Aluminiumsalz des Nitrophenols. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes wird der Rückstand mit Wasser zersetzt und mit Salzsäure angesäuert, wobei das Nitrophenol abgeschieden wird. — Zur Verseifung von p-Acetylanisol $CH_3CO . C_6H_4 . OCH_3$ wird 1 Th. des Ketons mit 1 Th. Aluminiumchlorid allmählich versetzt und die Mischung auf 140° $1^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Unter Entweichen von Chlormethyl geht die Reaction glatt von statten. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das p-Oxyacetophenon abscheidet, das in bekannter Weise gereinigt werden kann. Die so erhaltenen Phenole sollen zur Herstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Präparaten, sowie in der Photographie als Entwickler Anwendung finden.

Alkylirte m-Amidophenole. Zur Darstellung des Monoäthyl-o-amido-p-kresols schmilzt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 69 596) das Natronsalz der Monoäthyl-o-toluidin-p-sulfosäure mit der zwei- bis dreifachen Menge Kalihydrat (zweckmässig unter Luftabschluss) bei 220 bis 260° einige Stunden bezw. so lange, bis keine Sulfosäure mehr vorhanden ist, d. h. bis eine in angesäuertem Wasser gelöste Probe nach dem Uebersättigen mit Soda und genügendem Ausschütteln mit Aether auf Zusatz einer Diazoverbindung keinen Azofarbstoff mehr gibt. Die Aufarbeitung kann in der im Pat. Nr. 48 151 beschriebenen Weise erfolgen. Die Darstellung des Monomethyl-o-amido-p-kresols vollzieht sich in der gleichen Weise. Bei den Schmelzen lässt sich das Kalihydrat durch Natronhydrat ersetzen.

Amidophenoläther der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 69 006). Zur Darstellung des p-Phenitidins werden 14,5 Kilogrm. salzsaures p-Amidophenol in etwa 100 Liter Wasser gelöst und mit 13,6 Kilogrm. krystallisirtem essigsauren Natron und 10,6 Kilogrm. Benzaldehyd unter starkem Rühren versetzt. Es beginnt sofort die Ausscheidung der Benzylidenverbindung des p-Amidophenols. Da die hierbei entstehende freie Essigsäure diese Verbindung löst, neutralisirt man die freie Säure zweckmässig nach einiger Zeit mit Natron und filtrirt etwa nach 1stündigem Rühren die Benzylidenverbindung des p-Amidophenols ab. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Aethylirung des Benzyliden-p-amido-phenols werden 12 Kilogrm. desselben mit 10 Kilogrm. Sprit (95°), 6,8 Kilogrm. Bromäthyl und 6,8 Kilogrm. Natronlauge (von 35,6 Proc. NaOH) in einem Autoclaven 3 Stunden auf 100° erhitzt. Die Aethylirung erfolgt leicht und vollständig. Die äthylirte Verbindung krystallisirt nach Erkalten des Bombeninhalts in derben gelblichen Prismen aus. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Mineralsäuren zersetzen die Verbindung sofort in Benzaldehyd und Phenitidin. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. — Zur Abspaltung des Benzaldehyds aus der erhaltenen äthylirten Benzylidenverbindung wird dieselbe mit einem Ueberschuss von Salz- oder Schwefelsäure versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der Benzaldehyd geht mit dem Dampf über und wird zur Darstellung neuer Benzylidenverbindung benutzt. Aus der rückständigen salzsauren bezw. schwefelsauren Lösung wird nach Filtriren des p-Phenitidin durch Krystallisation des salzsauren bezw. schwefelsauren Salzes oder nach Zusatz von Natron durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol gewonnen. Die Ausbeute ist sehr gut und das Produkt sehr rein.

Zur Darstellung von Amidophenolsulfosäure leitet man nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 71 368) in eine Mischung von 9 Kilogrm. feuchtem = 6,3 Kilogrm. trockenem Nitrosophenol in 50 Liter Wasser unter gelindem Erwärmen Schwefligsäure. Nach eingetretener Lösung des Nitrosophenols kocht man auf und lässt dann vollständig erkalten. Man filtrirt von der in Wasser schwer löslichen Sulfosäure ab, neutralisirt mit Soda, dampft auf ein kleines Volumen ein und versetzt mit überschüssiger concentrirter Salzsäure. Die ausgeschiedene Salzmasse wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das saure Natriumsalz der p-Amidophenoldisulfosäure krystallisirt nach dem Erkalten der Lösung in flachen Nadeln heraus. Die alkalische Lösung der Säure zeigt stark blaue Fluorescenz. — Oder 9 Kilogrm. feuchtes Nitrosophenol (= 6,3 Kilogrm. trocken) in 35 Kilogrm. Natriumbisulfitlösung von 30° B. eingetragen. Das Nitrosophenol löst sich dabei unter Temperatursteigerung auf. Man versetzt mit 30 Liter concentrirter Salzsäure und kocht einige Zeit. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wird von der Lauge getrennt und mit heissem Wasser aufgenommen, wobei die unten beschriebene, in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich das saure Natronsalz einer p-Amidophenolsulfosäure in verfilzten Nadeln aus. Dasselbe ist identisch mit dem Natronsalz der a-Säure des Patentes Nr. 65 236. — Durch Einkochen einer Lösung des Nitrosophenols in Natriumbisulfit und Ausfällen mit Salzsäure bildet sich die erwähnte, in Wasser sehr schwer lösliche Sulfosäure in Hauptmenge. Diese Sulfosäure ist wahrscheinlich als p-Amidophenolmonosulfosäure aufzufassen; amidophenoldisulfosaures Natrium bildet sich bei dieser Reaction nur in kleiner Menge. Die Lösung von 9 Kilogrm. feuchtem Nitrosophenol (= 6,3 Kilogrm. trocken) in 34 Kilogrm. Natriumbisulfitlösung von 30° B. wird eingekocht, bis reichliche Salzausscheidung beginnt. Man fügt sodann 50 Kilogrm. concentrirte Salzsäure hinzu und lässt erkalten. Die Salzmasse wird abgesaugt und mit heissem Wasser aufgenommen. Hierbei bleibt die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zurück. Zur Reinigung wird dieselbe aus viel heissem Wasser umkrystallisirt oder nochmals in Soda gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Aus der Mutterlauge von dieser Sulfosäure lässt sich durch Eindampfen das saure Natronsalz einer Amidophenoldisulfosäure ge-

winnen, welche, wie die erwähnten disulfosauren Salze, in alkalischer Lösung stark blaue Fluorescenz zeigt. Die aus Nitrosophenol vermittels dieser Reactionen erhältlichen Sulfosäuren sollen zur Farbstoffdarstellung und zu photographischen Zwecken Verwendung finden.

Zur Darstellung des Methylen-p-amidophenols werden von der Gesellschaft für Chemische Industrie (D. R. P. Nr. 68707) 21 Th. p-Amidophenol in 1000 Th. Wasser gelöst; die Lösung wird abfiltrirt, mit Eis auf 5 bis 10° abgekühlt und mit 40 Th. Natronlauge von 30 Proc. versetzt. Alsdann lässt man unter Umrühren 16 Th. Formaldehydlösung von 40 Proc. zufliessen und 1 bis 2 Stunden stehen, wobei sich das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz des Methylen-p-amidophenols bildet. Aus der wässerigen Lösung wird die freie Methylenverbindung durch Einleiten von Kohlensäure oder einfacher durch Eintragen von Natriumcarbonat unlöslich abgeschieden. Sie fällt in Form von weissen Flocken aus, die sich beim Stehen an der Luft dunkler färben und beim Trocknen wahrscheinlich in Folge Polymerisation in Natriumbisulfitlösung unlöslich werden. — Zur Ueberführung der unbeständigen Methylenverbindung in die beständige und gut krystallisirte Bisulfitverbindung wird die frisch dargestellte Methylenverbindung rasch abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und noch feucht mit 50 Th. einer 40proc. Natrium- oder Kaliumbisulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben, dann auf dem Wasserbade bis zur erfolgten Lösung aufgewärmt, und schliesslich die filtrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei; die Krystalle werden abgepresst und getrocknet. Die Mutterlauge scheidet bei weiterem Eindampfen eine neue Krystallisation aus. Die Natriumbisulfitverbindung des Methylen-p-amidophenols bildet kleine, weisse bis schwach gelblich gefärbte Blättchen, welche sich in Wasser sehr leicht, etwas schwieriger in Alkohol lösen. Die Lösungen dieser Verbindungen sind sehr haltbar und dienen in alkalischer Lösung zum Entwickeln photographischer Bilder. Wenn in obigem Beispiel an Stelle des p-Amidophenols 24 Th. p-Amido-o-kresol verwendet werden, entsteht das Methylen-p-amido-o-kresol und daraus dessen Bisulfitverbindung, welche sich in jeder Hinsicht dem p-Amidophenolderivat ähnlich verhält und ebenfalls in der Photographie Verwendung finden soll.

Amidophenolsulfosäure IV von K. Oehler (D. R. P. Nr. 70788). Wenn man die durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure mit Alkalien darstellbare Amidophenolsulfosäure III mit Schwefelsäure von 66° B. 5 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, so geht sie zum grössten Theil in die mit ihr isomere Amidophenolsulfosäure IV über. Dieselbe wird durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser als schwerlöslicher, weisser Niederschlag gewonnen; durch Auflösen in Soda und Ausfällen aus dieser Lösung mit Säuren wird sie gereinigt.

Die Verschiedenheit der neuen Säure von der Amidophenolsulfosäure III ergibt sich aus der folgenden kleinen Tabelle:

| | Amidophenolsulfosäure III | Amidophenolsulfosäure IV |
|---|---|---|
| Aussehen der freien Säure: | Farblose, derbe prismatische Krystalle oder lange Nadeln | Farblose, glänzende, scharf begrenzte, kleine Tafeln oder Nadeln |
| Löslichkeit in Wasser: | Mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem | Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser |
| Färbung mit Eisenchlorid: | Schwach röthlich | Intensiv weinroth |
| Eigenschaften des Natronsalzes: | Grosse farblose Tafeln, mit 3 Mol. Krystallwasser; leicht löslich in Wasser | Farblose Nadeln oder dünne, lange Prismen mit 1 Mol. Wasser; sehr leicht löslich in Wasser |
| Eigenschaften des Barytsalzes: | Derbe in Wasser leicht lösliche Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser | Hellbräunliche, zu Krusten vereinigte Krystalle mit 3 Mol. Wasser |

Die Amidophenolsulfosäure IV kann auch durch Sulfurirung des m-Amidophenols gewonnen werden, indem man z. B. 1 Th. der Base mit 3 Th. 66° B. Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbade erhitzt; die Abscheidung der Sulfosäure aus der Reactionsmasse erfolgt nach bekannten Methoden. Die neue Säure findet Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen.

Zur Trennung primärer von sekundären und tertiären Aminbasen werden nach A. Kossel und W. Schlömann (D. R. P. Nr. 71 328) die Basen in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit concentrirter wässeriger Lösung von Metaphosphorsäure geschüttelt. In dieser Weise ergeben sich z. B. Niederschläge mit Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Amylamin, Allylamin, o- und p-Toluidin, Anilin, Xylidin, $\alpha$- und $\beta$-Naphtylamin, Benzylamin, Anisidin und Phenylhydrazin, hingegen geben keine Niederschläge z. B. Piperidin, Methylanilin, Diphenylamin, Diamylamin, Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin; Hydrazobenzol gibt eine schwache Trübung, vielleicht von beigemengten Spuren Benzidins herrührend. Das $\alpha$-Benzylphenylhydrazin $C_6H_5 . C_7H_7N . NH_2$ gibt eine Fällung, hingegen das $\beta$-Benzylphenylhydrazin $C_6H_5HN . NHC_7H_7$ nicht. Diejenigen Basen, welche zwei Imidgruppen enthalten, die durch kohlenstoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden ebenfalls von Metaphosphorsäure und zum Theil ölig gefällt. Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden. — Zur technischen Trennung werden die in Aether, Alkohol, Benzol, Wasser, o. dgl. enthaltenen Basen mit einer concentrirten wässerigalkoholischen Lösung

von Metaphosphorsäure versetzt; die primären Basen, die Diamine und die oben bezeichneten Diimide werden als Metaphosphate gefällt, während andere Basen in Lösung bleiben. Aus den Metaphosphaten können die Basen nach bekannten Methoden freigemacht werden.

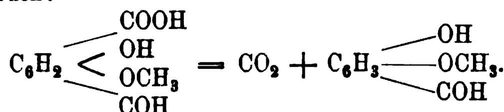
Zur Darstellung von p-Brom-m-oxybenzoësäure werden nach E. Merck (D. R. P. Nr. 71 260) 135 Kilogrm. m-Oxybenzoësäure in 350 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff in einem Rührgefäss mit Rückflusskühler suspendirt und 0,5 Kilogrm. Eisenbromür hinzugefügt und alsdann unter Rühren 160 Kilogrm. Brom einfliessen gelassen. Es entweicht durch den Rückflusskühler die gebildete Bromwasserstoffsäure; man unterstützt die Reaction durch Erwärmen auf 30 bis 40° so lange, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht und kein Brom mehr vorhanden ist. Alsdann destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab und reinigt die gebildete Brom-m-oxybenzoësäure durch Umkrystallisiren aus Wasser. Dieselbe ist in heissem Wasser sehr leicht und ziemlich leicht in kaltem löslich und sie krystallisirt aus diesem in röthlich gefärbten Spiessen. An Stelle von Schwefelkohlenstoff kann man auch mit demselben Erfolge Chloroform, Eisessig oder noch besser Tetrachlorkohlenstoff benutzen. Die p-Brom-m-oxybenzoësäure geht beim Schmelzen mit Aetznatron (Natronlauge unter Druck) vollständig schon bei 180 bis 220° in Protocatechusäure über, welche sich sehr leicht in Brenzkatechin überführen lässt.

Chlor-p-oxybenzoësäure. Nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 69 116) wurde gefunden, dass freie p-Oxybenzoësäure durch Chlor leicht und glatt zuerst in Mono-, hierauf in Dichlor-p-oxybenzoësäure übergeführt wird, und dass diese Methode besonders für technische Herstellung sich eignet. Es ist vortheilhaft, die p-Oxybenzoësäure mit einer indifferenten Flüssigkeit, z. B. Essigsäure, Schwefelkohlenstoff u. dgl. zu mischen. Man gibt zu einer Mischung von 414 Kilogrm. p-Oxybenzoësäure, 600 Kilogrm. Essigsäure und 380 Kilogrm. concentrirter Salzsäure nach und nach 122,5 Kilogrm. chlorsaures Kalium und trägt durch geeignete Kühlung Sorge, dass die Temperatur nicht über 90° steigt. Die erhaltene Lösung wird mit ungefähr der dreifachen Menge Wasser verdünnt und erstarrt dabei zu einem Krystallbrei von Monochlor-p-oxybenzoësäure, welche abfiltrirt und gewaschen wird. Sie schmilzt bei 169°. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. — Man gibt zu 138 Kilogrm. p-Oxybenzoësäure 200 Kilogrm. Essigsäure und leitet 71 Kilogrm. Chlor hinzu. Weitere Behandlung, Produkt und Ausbeute wie oben. — Dichlor-p-oxybenzoësäure wird ganz auf dieselbe Weise erhalten, wenn man die Menge des Chlors oder der Chlor gebenden Stoffe verdoppelt. Diese Chlor-p-oxybenzoësäuren dienen ebenso wie die Brom-p-oxybenzoësäuren des Pat. Nr. 60 637 zur Herstellung von Brenzcatechin und Pyrogallol.

Aldehydoguajacolcarbonsäure. Nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 71 162) werden 32 Kilogrm. Guajacolcarbonsäure, 120 Kilogrm. Wasser, 100 Kilogrm. von 1,35 spec. Gew. Natronlauge

am Rückflusskühler unter allmählicher Zugabe von 70 Kilogrm. Chloroform und 130 Kilogrm. von 1,35 Natronlauge erhitzt. Sobald das Chloroform aufgebraucht ist, lässt man die Lösung erkalten, säuert an und extrahirt aus dem filtrirten Gemisch von Guajacolcarbonsäure und Aldehydoguajacolcarbonsäure die erstere mittels heissen Wassers oder Aethers. Selbstverständlich können die angegebenen Gewichtsverhältnisse und das Alkali verändert werden. Die Aldehydoguajacolcarbonsäure ist zum Unterschied von der angewendeten Guajacolcarbonsäure schwer oder unlöslich in Wasser und Aether. Sie löst sich in Alkohol und in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett bis blau gefärbt. Die Aldehydoguajacolcarbonsäure dient zur Herstellung von Farbstoffen und durch Kohlensäureabspaltung zur Gewinnung von Vanillin.

Darstellung von Vanillin. Wird nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 72 600) Aldehydoguajacolcarbonsäure erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und es bleibt Aldehydoguajacol, das ist Vanillin, zurück:



$$C_6H_2 \begin{cases} COOH \\ OH \\ OCH_3 \\ COH \end{cases} = CO_2 + C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3. \\ COH \end{cases}$$

Man erhitzt Aldehydoguajacolcarbonsäure mit ungefähr der doppelten Menge Wasser im geschlossenen Gefäss auf etwa 200°. Beim Oeffnen des Gefässes nach dem Erkalten entweicht Kohlensäure. Das darin befindliche rohe Vanillin ist meist noch ölförmig und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Ligroin gereinigt.

Insektenvertilgungsmittel der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 66 180). Als sehr geeignetes Mittel zur Vertilgung der Nonnenraupe und anderer Insekten haben sich die wasserlöslichen Salze des Dinitro-o-Kreosols erwiesen. Dieselben sind für die Pflanzen absolut unschädlich, während Raupen und sonstiges Ungeziefer schon durch eine wässerige Lösung von 1:300 innerhalb 24 Stunden getödtet werden. Bei der Anwendung wird die wässerige Lösung in der oben angegebenen Verdünnung auf die von den Insekten angegriffenen Bäume und Sträucher gespritzt. (Dieses sogen. Antinonnin wird gelobt.)

Darstellung aromatischer Sulfosäuren. Nach G. Wendt (D. R. P. Nr. 71 556) wird die Wirkung der Schwefelsäure auf Verbindungen der aromatischen Reihe dadurch sehr verstärkt, dass man die Säure nicht direct wirken, sondern dieselbe zuvor von Infusorienerde aufsaugen lässt, bez. die betreffenden drei Stoffe gemeinsam in den Sulfurirungsraum hineinrührt, wo dann die Umsetzung in etwa 24 Stunden sich vollzieht. Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina trockenen Benzols und Schwefelsäure von 66° B. gut durch und fügt danach so viel trockene, geglühte Infusorienerde hinzu, dass sich ein Brei bildet, der sich noch schütteln lässt, so ist nach etwa

24stündigem Stehen beinahe vollständige Sulfurirung eingetreten und zwar entsteht allein die Benzolmonosulfosäure. Ausschliesslich dieselbe Säure bildet sich auch, und zwar quantitativ, wenn man zu einem Gewichtstheil Benzol 6 Th. Schwefelsäure von 96° B. hinzufügt und sonst wie oben angegeben verfährt. Hierbei ist aber das Durchschütteln vor der Zugabe der Infusorienerde unnöthig. In ganz analoger Weise verläuft die Sulfurirung des Xylols. — Löst man Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 6 Th. Schwefelsäure von 66° B. und verfährt, wie beim Benzol angegeben, so bildet sich quantitativ und ausschliesslich eine Monosulfosäure. Wird Anthrachinon in 4 bis 5 Th. Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und sonst wie oben verfahren, so bildet sich Anthrachinondisulfosäure. Beim Erwärmen bildet sich vorwiegend Monosulfosäure. In beiden Fällen aber ist auch bei längerer Einwirkung keine vollständige Umsetzung zu erzielen. — $\beta$-Naphtol, in 6 Th. Schwefelsäure gelöst, ergibt, in obiger Weise behandelt, Monosulfosäure neben Disulfosäure. Anilin, in 6 Th. Schwefelsäure gelöst, ergibt nach obigem Verfahren Monosulfosäure. $\alpha$-Naphtylamin, wie Anilin behandelt, ergibt ausschliesslich eine Monosulfosäure.

Amidocrotonsäureanilid. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. Nr. 66 808) haben gefunden, dass durch Einwirkung von Ammoniak bez. Methylamin auf Acetessigsäureanilid leicht $\beta$-Amidocrotonsäureanilid bez. $\beta$-Methylamidocrotonsäureanilid entsteht. Diese Anilide dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung gewisser medicinisch wichtiger Stoffe. So liefern dieselben z. B. unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen durch Oxydation Pyrazolonderivate (vgl. S. 558).

Aethoxyphenylmethylpyrazolidon derselben Farbwerke (D.R.P. Nr. 67 213). Ebenso, wie sich nach dem im Pat. 62 006 (J. 1892. 468) beschriebenen Verfahren Phenylhydrazin und Crotonsäure unter Wasseraustritt zu Phenylmethylpyrazolidon vereinigen, entsteht aus p-Phenetylhydrazin und Crotonsäure das p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon. Man erhitzt moleculare Mengen im Oelbad auf 110 bis 130° ungefähr 1 Stunde lang, bis die Wasserentwickelung aufgehört hat. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verdünnter (3 bis 4proc.) Salzsäure, filtrirt und schüttelt nach dem Uebersättigen mit Natronlauge das Condensationsprodukt mit Aether aus. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol gereinigt. Die Verbindung ist nach der Formel $C_{12}H_{16}N_2O_2$ zusammengesetzt.

Pyrazolonabkömmlinge. Nach J. Pfleger u. W. Krauth (D. R. P. Nr. 71 253) werden moleculare Mengen Phenylhydrazin und $\beta$-Chlormilchsäureäthylester im Oelbade längere Zeit auf 100° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe beim Uebergiessen mit Aether fest wird. Dann steigert man die Temperatur auf 125 bis 130°, da die doppelte Bindung der Atomgruppen erst bei etwas höherer Temperatur erfolgt.

Die Anwendung einiger Procente eines indifferenten Condensationsmittels, wie wasserfreies Natriumacetat, befördert die Reaction wesentlich. Nach Verlauf 1 Stunde lässt man das Reactionsgemisch sich wieder auf 100° abkühlen und trägt schliesslich dasselbe in Aether ein, welcher einige Verunreinigungen auflöst, den Pyrazolonkörper jedoch in diamantglänzenden Blättchen zurücklässt, die abgesaugt mit Aether völlig ausgewaschen werden können. Das Pyrazolon löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, aber sehr schwer in Aether, und schmilzt gegen 155°. Eisenchlorid gibt damit eine rothviolette Reaction. Natriumnitrit gibt ein Nitrosoderivat, das sich in Natronlauge mit gelber Farbe auflöst. — Dieses Pyrazolonderivat soll für die Darstellung pharmaceutischer und technischer Präparate Verwendung finden. (Vgl. S. 559.)

## Arzneimittel.

Die chemische Constitution der Arzneimittel in Beziehung zu ihren Wirkungen bespricht H. Erdmann[1]).

Chemische Constitution der Arzneimittel. Nach H. Thoms[2]) wird die Wirkung von Antipyrin und anderer org. Arzneimittel nur durch Einführung von Alkyl- und anderen Gruppen verändert, sie hängt auch von Löslichkeitsverhältnissen u. dgl. ab.

Neuere Arzneimittel bespricht A. Eichengrün[3]). Er bemerkt u. A., dass die Versuche zur Darstellung eines Ersatzmittels für das so viele Opfer fordernde Chloroform noch keine befriedigenden Resultate gehabt haben und nur der Aether eine Rolle neben diesem Anästheticum zu spielen beginnt, da er anscheinend ungefährlich ist.

Die Löslichkeit der Kresole in Wasser bestimmte M. Gruber[4]); darnach ist die Wasserlöslichkeit in Vol.-Proc.:

| | |
|---|---|
| Orthokresol | 2,5 |
| Metakresol | 0,53 |
| Parakresol | 1,8 |
| Kresolgemisch aus Toluidin | 2,2 |
| „ „ Theeröl | 2,55 |

Eine Lösung von 1 Kubikcentim. Theerölkresol in 100 Kubikcentim. Wasser tödtet Micr. pyogenes aureus binnen $^1/_2$ Minute, eine $^1/_2$proc. erst in 10 bis 12 Minuten. Gruber empfiehlt die 1proc. Lösung besonders für Wundendesinfection.

Bestimmung der Kresole und Untersuchung der Kresolpräparate beschreiben F. Keppler[5]), A. Schneider[6]), Homeyer[7])

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 379.
2) Pharm. Centralh. 1893 S. 145.
3) Pharm. Ztg. 1893 S. 347.
4) Archiv f. Hygiene 17 S. 618.
5) Archiv f. Hygiene 18 S. 51; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 613.
6) Pharm. Centralh. 1893 S. 716; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 S. 30.
7) Pharm. Ztg. 1893 S. 377; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 613.

und A. Bchal[1]), — Stockmeier[2]) die rohen Carbolsäuren des Handels.

Saprol untersuchte Scheurlen[3]). Saprol von H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 70 578) ist eine Auflösung von rund 20 Proc. Mineralölcin 80 Proc. roher 50 bis 60proc. Carbolsäure; es hat ein specifisches Gewicht von 0,98 bis 0,9; dasselbe schwimmt deshalb auf der Oberfläche wässeriger Flüssigkeiten und breitet sich selbstthätig auf denselben aus. Die Auslaugung des Kresols beginnt fast sofort nach dem Aufgiessen des Saprols, und damit auch die Mischung mit den untenstehenden Flüssigkeiten, da die mit Kresol gesättigten oberen Wasserschichten ihres nunmehr specifisch schwereren Gewichtes wegen untersinken und anderen nicht gesättigten Schichten Platz machen müssen.

Saprol untersuchte A. Keiler[4]). Er findet, dass eine 5proc. Verdünnung (0,5 Proc. Saprol) im Stande ist, Typhusbacillen in wenigen Minuten zu tödten, während eine halb so schwache Verdünnung innerhalb 5 Minuten Cholerabacillen vernichtet. Darnach wird durch die Lösung der rohen Carbolsäure in Oel und durch die allmähliche Auslaugung aus der schwimmenden Schicht ein besonderer Vortheil nicht erreicht; die in der rohen Carbolsäure steckenden Desinfectionsstoffe lassen sich durch Aufschliessen mit Seife weit besser wirksam machen.

Theerölseifenlösungen, besonders das Lysol, untersuchten eingehend C. Engler[5]) und E. Dieckhoff. — Nach C. Arnold[6]) enthält Lysol doppelt soviel wirksame Bestandtheile als Kreolin, was M. Dahmen[7]) bestreitet.

Um Rohkresole in Wasser löslich zu machen versetzt E. Hirschsohn[8]) 100 Th. rohes Kresol bez. Carbolsäure mit einer Lösung von 50 Th. Colophonium und 6 bis 8 Th. Natronhydrat in 12 bis 16 Th. Wasser.

Trikresol, gereinigtes Steinkohlentheerkresol bringt die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering in den Handel; es soll besser sein als die Seifenlösungen[9]).

Zur Herstellung sulfonsaurer Salze, welche Theeröle, Kresol u. dgl. lösen, werden von der Chemischen Fabrik-Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 72 101) 1 Vol. Phenylxylyläthan aus Styrol und Metaxylol (der wesentliche Bestandtheil des bei dem Waschen des Rohxylols mit concentrirter Schwefelsäure und Abblasen des Xylols verbleibenden Rückstandes, aus welchem es durch fractionirte

1) Compt. rend. 116 S. 197; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 197.
2) Chemztg. 1893 S. 131.
3) Archiv f. Hygiene 18 S. 35; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 627.
4) Archiv f. Hygiene 18 S. 57.
5) Archiv der Pharm. 230 S. 561.
6) Pharm. Ztg. 1893 S. 243.
7) Pharm. Ztg. 1893 S. 399 u. 429.
8) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1893 S. 116.
9) Pharm. Ztg. 1893 S. 753.

tion am besten in der Luftleere erhalten werden kann) nach und nter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von je einem halben n concentrirter und rauchender Schwefelsäure mit der Vorsicht gen, dass die Temperatur nicht über 100° steigt. Nachdem veiteres Schütteln keine Wärmezunahme mehr wahrzunehmen ist, e dickflüssige Masse zur Vollendung der Reaction auf dem Wasser-nige Zeit hindurch noch schwach erwärmt, jedoch nicht länger, ein stärkerer Geruch nach schwefliger Säure die beginnende Oxy- anzeigt. Die rothbraune Masse wird dann mit einem halben en Wasser verdünnt, die sich bildende untere Schicht, vorzugs-aus Schwefelsäure bestehend, wird entfernt, während die obere, lfonsäure enthaltende Schicht in dünne Kalkmilch eingetragen Die Phenylxylyläthansulfonsäure geht in Form ihres Kalksalzes ung, während die überschüssige Schwefelsäure als Gyps ausge-n wird. Die vom Gyps abfiltrirte klare Lösung wird dann mit der Potasche in das Natron- oder Kalisalz umgesetzt und nun die bis zur syrupdicken Consistenz bez. bis zum specifischen Gewicht va 1,25 eingedampft. — Diese Lösungen sollen, mit Kresol ver- zur Herstellung von Desinfectionsmitteln dienen, welche durch auszeichnen sollen, dass sie nicht nur jede Verdünnung mit , sondern sogar einen Zusatz von verdünnter Mineralsäure ver- ohne dass das Kresol wieder ausgeschieden wird. Da ausser den nsauren Salzen des Phenylxylyläthans auch die von dessen Iso- sowie von den verschiedenen Dicumyläthanen die gleichen Eigen-n haben, so kann für die Gewinnung derselben auch ein etwa en 130° und 170° siedendes Rohbenzol dienen.

alicylsäurereinigung von P. W. Hofmann (D. R. P. 696). Nach dem Verfahren des Hauptpatentes (J. 1892. 458) man reine Salicylsäure bez. reinigt man unreine Salicylsäure durch llung der Lösung der letzteren mit Zinnchlorür. Versuche haben rgeben, dass man mit Hülfe dieses Verfahrens auch andere orga- Säuren, beispielsweise die m- und o-Kresotinsäuren, Anissäure, nsäure, Veratrinsäure und Protocatechinsäure und auch Phenol ie Phenolalkohole, so beispielsweise Resorcin, durch Behandlung treffenden Flüssigkeit oder Lösung mit Zinnchlorür behufs Aus- von Unreinigkeiten in gleicher Weise reinigen und so aus un- Produkten oder Laugen bez. Flüssigkeiten die reinen organischen bez. Phenolalkohole gewinnen kann. — Nach dem ferneren Zu-t. 67893 kann man die Reinigung von Salicylsäure bez. orga-n Säuren und Phenolen auch mit Hülfe dieses Verfahrens aus-, wenn man das Zinnchlorür lediglich durch andere lösliche Zinn-wie z. B. schwefelsaures Zinnoxyd, ersetzt. Es empfiehlt sich, der leren und besseren Wirkung wegen das betreffende Zinnsalz, wie nchlorür angegeben, in Form von Lösungen der zu reinigenden gkeit zuzusetzen, wenn man dieselben auch, ebenso wie Zinnchlorür, em Zustand der zu reinigenden Flüssigkeit beigeben kann.

Die Herstellung eines Gemenges des bei 260 bis 261° schmelzenden Salicylids: $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]O\end{matrix}\right.\right)_4$ und des bei 322 bis 325° schmelzenden Polysalicylids: $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]O\end{matrix}\right.\right)_x$ geschieht nach Angabe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 68 960) durch Erhitzen von Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid in einem indifferenten Lösungsmittel. Die Trennung des Gemisches in die beiden genannten Bestandtheile erfolgt mittels Chloroform. — Gleiche Gewichtsmengen Phosphoroxychlorid und Salicylsäure werden mit der doppelten Menge eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. Toluol oder Xylol, erwärmt. Unter lebhafter Salzsäureentwickelung erfolgt eine stürmische Einwirkung, aus der anfangs klaren Lösung scheidet sich bald Metaphosphorsäure als braune zähflüssige Masse aus und die Flüssigkeit erfüllt sich allmählich mit einem dichten weissen Niederschlag. Sobald die Menge desselben nicht mehr zunimmt und die Salzsäureentwickelung fast völlig aufhört, filtrirt man ab, behandelt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge bis zur dauernden schwach alkalischen Reaction, hierauf mit Wasser und trocknet schliesslich die blendend weisse, mikrokrystallinische Masse. Das erhaltene Produkt besteht aus einem Gemisch zweier Verbindungen, welche als „Salicylid“ und „Polysalicylid“ bezeichnet werden sollen. Zur Trennung derselben kann ihre ungleiche Löslichkeit in Chloroform benutzt werden. Zu diesem Zweck kocht man das Rohprodukt mit Chloroform aus, wobei das in diesem Lösungsmittel unlösliche Polysalicylid zurückbleibt. Das in die Chloroformlösung übergegangene Salicylid wird durch Abdestilliren des Chloroforms rein gewonnen. Das Salicylid schmilzt bei 260 bis 261° zu einer klaren Flüssigkeit ohne wahrnehmbare Gasentwickelung. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind die folgenden:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | Grm. | Alkohol | lösen | bei | 20° : 0,032 | Grm. | Salicylid, |
| 100 | „ | „ | „ | „ | 78° : 0,124 | „ | „ |
| 100 | „ | Benzol | „ | „ | 25° : 0,528 | „ | „ |
| 100 | „ | „ | „ | „ | 80° : 1,358 | „ | „ |
| 100 | „ | Chloroform | „ | „ | 20° : 3,14 | „ | „ |
| 100 | „ | „ | „ | „ | 63° : 6,98 | „ | „ |

Verfahren zur Herstellung einer Verbindung des Salicylids mit Chloroform: $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]O\end{matrix}\right.\right)_4 . 2CHCl_3$, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 69 708) besteht in dem Krystallisirenlassen heissgesättigter Chloroformlösungen des nach Pat. Nr. 68 960 erhältlichen Salicylids oder durch Kochen des Salicylids mit einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge Chloroform. (Vgl. S. 513.)

Kresotid-Chloroform der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 70 158). Auf die o-Homosalicylsäure wirkt Phosphoroxychlorid bei niedrigerer Temperatur ein wie auf

re. Man nimmt die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf
icylsäure in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels —
er Xylol — in der im Pat. 68 960 beschriebenen Weise vor.
das Phosphoroxychlorid auch durch Phosphorpentachlorid
vas bei der Salicylsäure nicht möglich ist (vgl. Lieb. Ann. 228,
entsteht jedoch in diesem Falle keine dem Polysalicylid ent-
e Verbindung, sondern das Reactionsprodukt löst sich völlig in
und besteht vorzugsweise aus dem dem Salicylid homologen
icylid (β-Kresotid): $\left(CH_3[3].C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]O\end{matrix}\right.\right)_4$. Dasselbe schmilzt
is 295° und gleicht in seinem allgemeinen Verhalten dem in
58 960 beschriebenen Salicylid. In der Chloroformmutterlauge
nicht krystallisirendes Nebenprodukt der Reaction gelöst.
n Salicylid bildet das o-Homosalicylid eine Chloroformdoppel-
g von der Formel: $C_{32}H_{24}O_8.2CHCl_3$, welche beim Erhitzen
form abgibt; auch schon beim Liegen an der Luft tritt theil-
oroformabgabe ein, jedoch weit langsamer, als dies bei dem
loroform des Pat. 69 708 der Fall ist. — Das Kresotid-Chloro-
dargestellt, indem man das erwähnte rohe Reactionsprodukt
orm löst und die Lösung erkalten lässt, oder indem man das
mit Chloroform kocht und zur Krystallisation bringt. Das
-Chloroform soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden.
Herstellung von Acetolsalicylsäureester werden
ritsch (D. R. P. Nr. 70 054) 180 Th. salicylsaures Natron
Th. Spiritus übergossen, man gibt dann 92,5 Th. Monochlor-
zu und erhitzt im Wasserbade am Rückflusskühler, bis der
Geruch des Monochloracetons verschwunden ist; der Spiritus
abdestillirt und das Reactionsprodukt noch warm in verdünnte
g eingegossen. Der neue Ester wird als schweres, nach kurzer
rendes Oel abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Spiritus,
m es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, wird
gereinigt. Die Umsetzung findet auch statt, wenn die Bestand-
vässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung erhitzt werden,
enn auch mit weniger guter Ausbeute) wenn die Stoffe ohne
ittel mit einander erhitzt werden. Das Salicylacetol, welches
nder Gleichung



$$.CH_2Cl + C_6H_4 <^{COONa}_{OH} = NaCl + C_6H_4 <^{COOCH_2.CO.CH_3}_{OH}$$

rystallisirt aus Spiritus in langen, wolligen Nadeln und schmilzt
s ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser,
ich in warmem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloro-
zol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroin.
idoalkylsalicylsäure erhält man nach Küchler & Buff
Nr. 71 258) durch Behandeln von Nitroalkylsalicylsäuren mit
den Mitteln. Durch weitere Behandlung mit Eisessig erhält
ylamidoalkylsalicylsäure. 6 Kilogrm. Nitromethylsalicylsäure

werden mit 10 Kilogrm. Zinn und der entsprechenden Menge Salzsäure einige Stunden bei 100° digerirt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Nun wird zur Trockne verdampft, mit Wasser der Rückstand wieder aufgenommen und das Zinn in bekannter Weise entfernt. Im Filtrat befindet sich das salzsaure Salz der Amidomethylsalicylsäure, welches nach starkem Einengen der Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei von feinen farblosen Nädelchen erstarrt. Die Salze, sowohl einerseits mit Mineralsäuren, wie andererseits mit Alkalien und Erdalkalien sind sämmtlich in kaltem Wasser leicht löslich. Mit Eisenchlorid tritt keine Farbenreaction ein. — 6 Kilogrm. Nitromethylsalicylsäure und 10 Kilogrm. Zinn werden kalt mit 40 Kilogrm. Eisessig übergossen. Die Masse erwärmt sich und geräth ins Sieden; man erhält die Temperatur noch einige Stunden auf 100°, giesst alsdann in 400 Liter Wasser, kocht einige Zeit auf und filtrirt vom Niederschlage ab. Aus der Lösung scheidet sich jetzt die Acetylamidomethylsalicylsäure in farblosen derben Krystallen aus, welche in Wasser ausserordentlich schwer löslich sind. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheidet sich das Acetylprodukt in seidenglänzenden Nädelchen aus, welche bei 206 bis 207° schmelzen. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich. Die entsprechende Aethylverbindung krystallisirt in glänzenden seidenweichen Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 190°.

Salicylsäureacetylamidophenylester der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P.Nr. 69289). Anstatt nach dem Verfahren des Hauptpatentes 62533 (J. 1892. 459) zur Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenylester vom Salicylsäurenitrophenylester auszugehen, denselben zu reduciren und zu acetyliren, kann man auch das von Morse (Ber. 11, 232) beschriebene Acetyl-p-amidophenol bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid, auf Salicylsäure einwirken lassen, um das im Hauptpatente beschriebene Acetylamidosalol zu erhalten. Es werden alsdann beispielsweise: 1,51 Kilogrm. Acetyl-p-amidophenol, 1,38 Kilogrm. Salicylsäure, 0,77 Kilogrm. Phosphoroxychlorid in einem mit Rührwerk versehenen Kessel 1 bis 2 Stunden bezw. so lange, bis die Salzsäureentwickelung beendet ist, auf 120 bis 130° erhitzt. Die Schmelze wird mit warmem Wasser behandelt und das schwerlösliche Acetylamidosalol abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol (event. unter Zusatz von Thierkohle) erhält man dasselbe in weissen Krystallen mit den im Hauptpatente angegebenen Eigenschaften. Zweckmässig schlämmt man die in dem Beispiele angewendeten Ingredienzien mit einem indifferenten Lösungsmittel an, z. B. mit 200 bis 500 Kubikcentim. Benzol, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt und so wieder gewonnen werden kann.

Thiosalicylsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 69073) soll besonders zur Herstellung von Saccharin verwendet werden. Die Darstellung von Thiosalicylsäure, $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$ geschieht durch Ueberführen der Anthranilsäure in Ortho-

diazobenzoësäure, Behandeln der letzteren mit Schwefelwasserstoff oder den Salzen der Thiokohlensäure und Zersetzen der entstandenen schwefelhaltigen Diazoverbindung durch Erwärmen mit Wasser, durch Einwirkung der Lösung von Alkalien oder Carbonaten in der Kälte oder Wärme, oder durch Behandeln mit anderen, die gleiche Reaction bewirkenden Mitteln. Durch Oxydationsmittel, wie z. B. mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure oder Permanganatlösung, führt man die Thiosalicylsäure in Orthosulfobenzoësäure über. Aus 10 Th. Anthranilsäure, 150 bis 200 Th. verdünnter Salzsäure, welche 5 Th. Chlorwasserstoff enthalten, 20 Th. Eis und 6,7 Th. Natriumnitrit wird eine Lösung von o-Diazobenzoësäure dargestellt und in diese so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis der anfangs gelbe Niederschlag zinnoberoth wird und sich nicht mehr vermehrt. Der Niederschlag wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und dann noch feucht in eine zum Lösen genügende Menge Natriumcarbonat oder Aetznatron eingetragen und die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis Salzsäure eine rein weisse Fällung liefert. Man übersättigt mit Salzsäure oder Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Thiosalicylsäure durch Lösen in verdünntem Natriumcarbonat. — An Stelle von Schwefelwasserstoff können bei dieser Darstellung auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, von Ammoniak oder der alkalischen Erden benutzt werden. Man kann entweder so viel zugeben, dass die rothe Azoverbindung gefällt wird, oder eine solche Menge, dass diese sich im Ueberschuss löst. Im letzteren Falle entwickelt die Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur und schneller beim Erwärmen Stickstoff und liefert direct Thiosalicylsäure. Ferner kann man als Schwefelwasserstoffsatz auch entsprechend den Beobachtungen von Leuckardt (J. pract. Chemie 1890. 193) die Salze der Thiokohlensäure, und zwar am besten die Xanthogenate benutzen. Man erhält z. B. durch Vermischen der Lösungen gleicher Moleküle von o-Diazobenzoësäure und äthylxantogensaurem Kalium eine Fällung einer schwefelhaltigen Diazoverbindung, welche beim Erwärmen mit Wasser nicht direct Thiosalicylsäure, aber ein Derivat derselben, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup S(CS.OC_2H_5), \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$ liefert, welches durch Verseifen mit Alkalien in Thiosalicylsäure übergeht. Auch Hyposulfide können, wenn auch weniger gut, an Stelle von Schwefelwasserstoff benutzt werden. — Die o-Sulfobenzoësäure wird aus der Thiosalicylsäure durch Oxydation erhalten, wozu sich besonders Salpetersäure oder Kaliumpermanganat eignet. Wenn man Salpetersäure anwendet, die man am besten ziemlich stark mit Wasser verdünnt, so erhält man direct die o-Sulfobenzoësäure in freiem Zustande. — Gute Resultate werden beim Erwärmen von 4 Th. Thiosalicylsäure mit 10 Th. Salpetersäure von 36° B. und 30 bis 40 Th. Wasser auf dem Wasserbad erhalten. Es wird zur Trockene abgedampft, in Wasser gelöst und, wenn nöthig, von etwas unveränderter Thiosalicylsäure abfiltrirt. Durch Eindampfen erhält man die o-Sulfobenzoësäure, welche man durch Thierkohle entfärben kann, in festem Zustand. — Oxydirt man die Thiosalicylsäure

mit Permanganat, so erhält man die Sulfobenzoësäure in Form ihres Kaliumsalzes. Die Oxydation erfolgt schon in der Kälte, wenn man Thiosalicylsäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali übergiesst; durch Erwärmen wird sie beschleunigt. Man erwärmt 1 Th. Thiosalicylsäure mit 5 bis 10 Th. Wasser und fügt so lange eine heiss gesättigte Permanganatlösung hinzu, bis alle Thiosalicylsäure oxydirt ist, was man daran erkennt, dass die Lösung mit Salzsäure keine Fällung mehr giebt. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und in dem Rückstand ist die o-Sulfobenzoësäure als neutrales Kalisalz enthalten, welches als solches verwendet werden kann oder welches man in das gut krystallisirende saure Salz verwandelt.

Saccharin. J. A. Jesurun[1]) stellt die für das o-Benzoësäuresulfinid angenommene Formel $C_6H_4<\substack{CO \\ SO_2}>NH$ ausser Zweifel. (Vgl. Dulcin s. Zuckerersatz.)

Salicylsäureester von o-, m- und p-Chlor-, o- und p-Brom- und Jodphenol, v- und as-Dichlor-, Dibrom- und Dijodphenol, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphenol erhält man nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 70519) durch Erhitzen der substituirten Phenole (Pat. 70483) mit Salicylsäure und Phosphor- oder Schwefelchloriden und -oxychloriden oder sauren Alkalisulfaten nach dem Verfahren der Patente Nr. 38 973 und 43 713 bez. unter Anwendung von Phosgen oder Thionylchlorid als wasserentziehende Mittel.

Zur Darstellung chlor- bez. bromhaltiger i-Dithiosalicylsäuren wird nach H. Baum (D. R. P. Nr. 71 425) Salicylsäure mit Schwefelchlorid bez. mit Schwefelbromid behandelt. Es werden in einem Kessel mit Rückflusskühler 27,6 Kilogrm. Salicylsäure in 50 Kilogrm. Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder noch besser Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und unter Rühren 32 Kilogrm. Schwefelchlorid ($SCl_2$) einlaufen gelassen. Die Salzsäureentwickelung beginnt sofort und wird durch Erwärmen am Rückflusskühler möglichst zu Ende geführt. Schliesslich wird das Lösungsmittel abdestillirt und so lange auf 130° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Es hinterbleibt eine feste, gelbe Masse, welche in 28,6 Kilogrm. krystallisirter Soda und etwa 100 Liter Wasser kochend gelöst und vom gebildeten Schwefel abfiltrirt wird. Es werden 32 bis 33 Kilogrm. Schwefel wiedererhalten. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und so das Natriumsalz als grünlich gelbe Masse erhalten, welches jedoch aus concentrirter kochsalzhaltiger Lösung als gelbes Krystallmehl erhalten werden kann. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser und Sprit, jedoch nicht hygroskopisch wie die Tetrathiodichlordisalicylsäure. Die Metallsalze sind gefärbte Niederschläge. Die Säure fällt aus der wässerigen Lösung milchig weiss aus und erstarrt krystallinisch. Beim Erwärmen schmilzt dieselbe zu hellgelben Tropfen, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2286.

ıthiodichlordisalicylsäure dagegen fällt harzig braun aus und er-
cht krystallinisch. Beim Trocknen auf dem Wasserbade wird
t pulverisirbares Produkt erhalten, welches wasserhaltig ist und
bis 120° schmilzt; wird dieses bei 130 bis 150° getrocknet, so
dann die Säure bei 140° zu einem gelben Oele. Die Tetrathio-
salicylsäure bildet kein Hydrat und schmilzt erst über 150° zu
ınklen Oele. Ersetzt man die 32 Kilogrm. $SCl_2$ durch 58 Kilo-
$r_2$, wie es durch Lösen von 1 Mol. Schwefel in 1 Mol. Brom er-
ird, so erhält man an Stelle von Dichlorisodithiosalicylsäure die
ıisodithiosalicylsäure. Hierbei kann man jedoch auch
durch SBrCl ersetzen, welches durch Mischen von 1 Mol. $S_2Cl_2$
ol. Brom erhalten wird. Die erhaltene Säure gibt ein Natrium-
ches aus 4 Th. Wasser in flachen strohgelben Prismen krystalli-
welches einen süssen Geschmack besitzt, während die dithio-
ıren Salze sämmtlich einen unangenehmen bitteren Geschmack
und hygroskopisch sind. Die neue Säure schmilzt bei 153°.
ıirte Dithiosalicylsäure gibt ein äusserst leicht lösliches Natrium-
ches grauweiss aussieht und einen äusserst unangenehmen bitteren
ck besitzt. Die freie Säure bildet ein Harz, welches bei 140°
und sich ohne völlig zu schmelzen dann bei 160 bis 165° unter
ckelung zersetzt, so dass hierdurch die Isomerie der Körper
weifel gestellt ist. Die Säuren sollen zu medicinischen
dienen.

lole werden nach M. v. Nencki und F. v. Heyden Nachf.
. Nr. 68111) in der J. 1887. 708 angegebenen Weise her-

alicylsaures Isobutylphenol, Schmelzpunkt 66 bis 68°,
alicylsaures Isoamylphenol, Schmelzpunkt 76 bis 78°,
alicylsaures Benzylphenol, Schmelzpunkt 102°,
alicylsaures o-Thiokresol, Schmelzpunkt 36°,
immtsaures Eugenol, Schmelzpunkt 90°,
alicylsaures Kreosot, flüssig,
enzoësaures Kreosot, flüssig,
immtsaures Kreosot von wechselndem Schmelzpunkt, je nach der Be-
it des Kreosots (so wurde z. B. ein zimmtsaures Kreosot vom Schmelz-
bis 110° erhalten).

tatt Benzoësäure bezw. Zimmtsäure oder deren Salze und
chlorid auf die angeführten Phenole wirken zu lassen,
n auch das aus Benzoësäure bezw. Zimmtsäure und Phosphor-
vorher getrennt fertig gebildete Chlorid oder Anhydrid der
ure bezw. Zimmtsäure auf die betreffenden Phenole wirken

lenolsalol erhält man nach Angabe Derselben (D. R. P.
87) ebenfalls durch Einwirkenlassen von Phosphorpentachlorid,
roxychlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid und sauren
lfaten, auf das Gemisch von 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol.
Hiernach wurden folgende Salole erhalten:

1. salicylsaures o-Xylenol $C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_3(CH_3)_2\\OH\end{matrix}$ (Schmelzpunkt 36°);
2. „ m- „ „ „ ( „ 41°);
3. „ p- „ „ „ ( „ 37°);
4. „ Xylenol aus Gemisch isomerer Xylenole des Theers, aus roher Xylolsulfosäure oder aus rohem Xylidin, flüssig bis halbfest.

Diese neuen Stoffe gleichen in ihren Eigenschaften ganz den bekannten Salolen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und Natronlauge, welche in der Wärme verseifend wirkt. Sie sind farblos, neutral und ohne starken Geschmack und Geruch und sind wie diese Arzneistoffe besonders für innerliche Desinfection.

Substituirte Salole erhält man nach F. v. Heyden Nachf. (D.R.P.Nr. 70519) durch Verwendung substituirter Phenole. Zu einem Gemenge von 128 Kilogrm. p-Chlorphenol und 138 Kilogrm. Salicylsäure gibt man bei einer Temperatur von ungefähr 140° 52 Kilogrm. Phosphorpentachlorid. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung wäscht man das Reactionsprodukt mit Wasser und Sodalösung und krystallisirt darauf aus Alkohol um. Man erhält so salicylsaures p-Chlorphenol $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_4Cl\\OH\end{matrix}$ vom Schmelzpunkt 73° in farblosen Nadeln. Man kann bei dieser Reaction die Salicylsäure und das Chlorphenol durch ihre Salze ersetzen, das Phosphorpentachlorid durch andere wasserentziehende Mittel, wie Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Schwefeloxychlorid, Kohlenoxychlorid, saure und mehrfach saure Alkalien u.s.w. Man kann ferner das p-Chlorphenol durch andere substituirte Phenole ersetzen. Auf diese Weise lassen sich folgende Verbindungen darstellen:

| | | |
|---|---|---|
| Salicylsaures o-Chlorphenol $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_4Cl\\OH\end{matrix}$, | Schmelzpunkt | 55° |
| „ m- „ „ | „ | 68° |
| „ p- „ „ | „ | 72° |
| „ o-Bromphenol $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_4Br\\OH\end{matrix}$, | „ | 88° |
| „ p- „ „ | „ | 72° |
| „ Dichlorphenol $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}(1)C_6H_3<\begin{matrix}(2)\ Cl\\(6)\ Cl\end{matrix}$, | „ | 110° |
| „ „ $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}(1)C_6H_3<\begin{matrix}(2)\ Cl\\(4)\ Cl\end{matrix}$, | „ | 104° |
| „ Dibromphenol (1 . 2 . 6) | „ | 118° |
| „ „ (1 . 2 . 4) | „ | 112° |
| „ Trichlorphenol (OH . Cl . Cl . Cl = 1 . 2 . 4 . 6), | „ | 130° |
| „ Tribromphenol (OH . Br . Br . Br = 1 . 2 . 4 . 6), | „ | 133° |
| „ Trijodphenol (OH . J . J . J = 1 . 2 . 4 . 6), | „ | 170° |
| „ o-Jodphenol $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_4J\\OH\end{matrix}$, | „ | 90° |
| „ p-Jodphenol, | „ | 97° |
| „ Dijodphenol $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_3J_2\\OH\end{matrix}$, | „ | 171° |

Diese Verbindungen sind farblos, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Natronlauge bilden die Salze von der Formel:



ochen mit Alkalien tritt Verseifung ein. Die angeführten neuen nd sehr wirksame Arzneimittel, welche sich vor den zuge- Chlorbrom- oder Jodphenolen ganz besonders durch Geruchlosig- durch fehlenden oder schwachen Geschmack auszeichnen.

r Untersuchung von Salacetol, eine Verbindung von iure und Aceton wird nach H. Eckenroth[1]) das Aceton mittels g als Jodoform bestimmt, die Salicylsäure mit $^1/_{10}$ Kali titrirt.

licylsäure lässt sich nach A. Fajans[2]) neben Phenol mit orid in alkoholischer Lösung colorimetrisch bestimmen.

üfung von salicylsaurem Wismuth bespricht G. Vul-

nwirkungsprodukte von as-Methylphenylhydra- Salicylaldehyd erhält J. Roos (D. R. P. Nr. 68176), in- se entweder direct oder in einem Lösungsmittel gelöst mit oder fuhr von äusserer Wärme auf einander zur Einwirkung gebracht

ochinolin erhält man nach Farbwerke vorm. Meister & Brüning (D. R. P. Nr. 65947) dadurch, dass man das der o-Phenylglycerincarbonsäure oder das Lacton der o-Phenyl- rylsäure mit Ammoniak erhitzt und die bei dieser Operation ent- Isocarbostyrilcarbonsäure mit Zinkstaub destillirt.

mologe des Isochinolins erhalten dieselben Farb- (D. R. P. Nr. 69138) dadurch, dass sie o-Cyanbenzylcyanid mit ıydrid (bez. Chlorid) einer organischen Säure und durch darauf Behandlung mit Alkali (bez. Ammoniak) in Cyanalkylisocar- überführen, letztere mit Säuren kochen und die so gewonnenen carbostyrile reduciren.

hoxyacetylamidochinolin von Dahl & Cp. (D. R. P. 35). Das zuerst von Skraup (Monatsh. 3, 545) dargestellte inolin liefert beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Aetz- und Halogenäthyl den p-Oxychinolinäthyläther. Behandelt man n in freiem Zustande oder in Form des schwefelsauren oder sal- ren Salzes mit starker Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure ärmt, so scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsgemisches er das salpetersaure Salz des p-Aethoxynitrochinolins aus. Das- sociirt zum grössten Theile beim Versuche, es in heissem Wasser ; beim Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien scheidet aus das p-Aethoxynitrochinolin mikrokrystallinisch ab. Letzteres elber krystallisirbarer Körper, der in kaltem Wasser vollkommen ı ist, sich in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwer löst und

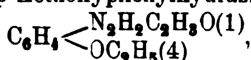
---

Pharm. Ztg. 1893 S. 593 u. 639.
Chemztg. 1893 S. 69.
Pharm. Centralh. 1893 S. 189.

bei 111° schmilzt. Mit Zinn bezw. Zinnchlorür und Salzsäure, Eisenfeile und Salzsäure oder Essigsäure oder anderen Reductionsmitteln behandelt, entsteht aus dem Nitroprodukt das in kaltem Wasser fast unlösliche, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht lösliche p-Aethoxyamidochinolin, welches aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt; letzteres lässt sich durch Erhitzen auf 70 bis 90° entfernen. Der so gewonnene Amidokörper schmilzt bei 115 bis 116°. Behandelt man den wasserfreien Amidokörper mit Eisessig oder mit Eisessig und Essigsäureanhydrid oder in Form des salzsauren oder Zinndoppelsalzes mit diesen Stoffen in Gegenwart von essigsaurem Natrium, so entsteht das p-Aethoxymonoacetylamidochinolin, welches sich nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser beim Neutralisiren abscheidet. Beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, resultirt dasselbe rein weiss und schmilzt bei 163°. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, in Alkohol löst es sich sowohl in der Wärme, wie in der Kälte leicht auf. Wenn man das erwähnte Amidoprodukt im Wasser in Gegenwart von Soda mit Benzoylchlorid behandelt, so entsteht das p-Aethoxymonobenzoylamidochinolin, welches nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol in rein weissen Krystallen erhalten wird, welche bei 143,5° schmelzen. Sowohl die Acetyl- wie Benzoylverbindung besitzen antipyretische und antineuralgische Eigenschaften und sollen in der Medicin Anwendung finden. (Vgl. J. 1891. 609.)

Aethoxyphenylhydrazin. Nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 68719) zeigt das vor einiger Zeit in den Handel gebrachte Hydracetin (Acetphenylhydrazin), $C_6H_5 . N_2H_2 . C_2H_3O$, neben starken antipyretischen Eigenschaften auch giftige Nebenwirkungen, die seiner Verwerthung im Wege stehen. Da es nun gelingt, aus dem ebenfalls mit schädlichen Nebenwirkungen behafteten Antifebrin (Acetanilid) durch Einführung einer Aethoxylgruppe in Parastellung zur Acetamidogruppe zu einem unschädlichen Antipyreticum, dem Phenacetin (p-Aethoxyacetanilid) zu gelangen, so wurde versucht, auch eine p-Aethoxylverbindung des Hydracetins zu gewinnen. Zu diesem p-Aethoxyacetphenylhydrazin, $C_6H_4<^{N_2H_2 . C_2H_3O(1)}_{OC_2H_5(4)}$, gelangt man, wenn man p-Amidophenetol in Form eines seiner Salze in wässeriger concentrirter Lösung in bekannter Weise in die Diazoverbindung überführt, die erhaltene Lösung in eine concentrirte alkalisch gehaltene Lösung von Natriumsulfit eingibt und den entstehenden Krystallbrei mit Kochsalz oder Kochsalzlösung bis zur vollständigen Fällung des p-äthoxydiazobenzolsulfonsauren Natriums, $C_6H_4<^{N : NSO_3Na(1)}_{OC_2H_5(4)}$, versetzt, welches in Form gelber glänzender Blättchen sich abscheidet. Dieselben werden abfiltrirt, mit Kochsalzlösung gewaschen und abgepresst. Zur Ueberführung in das hydrazinsulfonsaure Salz wird die gewonnene Masse in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Essigsäure angesäuert, mit Zinkstaub bis zur

bung versetzt, filtrirt und das farblose Filtrat, aus dem sich beim
en das p-äthoxyhydrazinsulfonsaure Natrium in Form farblosen,
llinischen Niederschlages zum Theil abscheidet, mit Kochsalz zur
ndigen Fällung des Hydrazinsalzes versetzt. Dasselbe wird dann
irt und trocken abgepresst. Zur Abspaltung der Sulfonsäuregruppe
das Salz sodann mit Alkohol unter Zusatz von Salzsäure digerirt
ach beendeter Umsetzung heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet
as Chlorhydrat des p-Aethoxyphenylhydrazins als weisse Krystall-
ab, die durch Abfiltriren, Auswaschen mit Alkohol und Abpressen
nen wird und zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystalli-
erden kann. Aus dem Chlorhydrat gelangt man in bekannter Weise
etverbindung des p-Aethoxyphenylhydrazins,

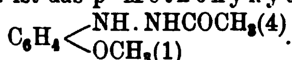


$$C_6H_4<\begin{matrix}N_2H_2C_2H_3O(1)\\OC_2H_5(4)\end{matrix},$$

man entweder durch Fällen mittels Alkali, Natriumacetat u. dgl.
eie Hydrazin gewinnt und dieses mit Eisessig digerirt, oder indem
irect das salzsaure Salz unter Zufügung der erforderlichen Menge
macetat mit Eisessig behandelt. Die Acetverbindung wird aus
ach Abdestilliren der überschüssigen Essigsäure erhaltenen, beim
len erstarrenden Rückstand durch Umkrystallisiren aus Wasser
lkohol rein gewonnen. Sie bildet aus Alkohol krystallisirt farb-
bei etwa 140° schmelzende glänzende Prismen. 10 Kilogrm.
dophenetol werden z. B. in 75 Kilogrm. Wasser verrührt und
logrm. Salzsäure 1,19 beigefügt. Zu dem Krystallbrei setzt man
Kühlung 5,7 Kilogrm. Nitrit, in 40 Kilogrm. Wasser gelöst, all-
h zu, filtrirt nach einigem Stehen und lässt das Filtrat in eine
g von 19 Kilogrm. krystallisirtem Natriumsulfit in 150 Kilogrm.
r (davon $^1/_3$ als Eis) und 2 Kilogrm. Natronlauge von 39° B. ein-
und fügt 40 Kilogrm. Kochsalz hinzu. Nachdem sich letzteres
hat, wird abfiltrirt und abgepresst. Die erhaltene Masse ist p-äth-
zobenzolsulfonsaures Natrium.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 70459 werden zur Herstellung von Para-
oxyphenylhydrazin 9 Kilogrm. p-Amidoanisol in 75 Kilo-
Wasser und 14 Kilogrm. Salzsäure (1,19) gelöst und hierzu unter
lung 5,7 Kilogrm. Nitrit in 40 Kilogrm. Wasser gelöst allmählich
gt; nach einigem Stehen wird filtrirt und das Filtrat in eine Lösung
9 Kilogrm. krystallisirtem Natriumsulfit, 150 Kilogrm. Wasser (da-
$_3$ als Eis), 2 Kilogrm. Natronlauge 39° B. einlaufen gelassen. So-
werden 50 Kilogrm. gesättigte Kochsalzlösung zugefügt, der ent-
ne gelbe Krystallbrei abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Die
ene Masse ist p-methoxydiazobenzolsulfonsaures Na-
n. 9,5 Kilogrm. trockenes Diazosulfosalz werden in 40 Kilogrm.
r heiss gelöst und mit 0,4 Kilogrm. Eisessig und 0,5 Kilogrm. Zink-
bis zur Entfärbung versetzt, filtrirt und in 60 Kilogrm. Kochsalz-
eingegossen. Nach starkem Abkühlen wird der weisse Krystall-
welcher p-methoxyphenylhydrazinsulfonsaures Na-

trium darstellt, abgesaugt und getrocknet. 9,5 Kilogrm. trockenes Hydrazinsulfosalz werden in 75 Kilogrm. Sprit (95proc.) digerirt, dazu 10 Kilogrm. Salzsäure (1,19) hinzugefügt, nach einiger Zeit heiss filtrirt, das Filtrat stark gekühlt und krystallisiren gelassen. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Sprit nachgewaschen und getrocknet. Die erhaltene Masse ist das Chlorhydrat des *p-Methoxyphenylhydrazins*. 10 Kilogrm. trockenes p-Methoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden mit einem Gemisch von 10 Kilogrm. Natronlauge von 40° B. und 40 Kilogrm. Wasser digerirt, bis sich das freie Hydrazin ölig abgeschieden hat, dann wird abgekühlt, das zu einem Krystallbrei erstarrte Hydrazin abgesaugt, mit Wasser von anhängender Lauge befreit, abgepresst und sodann mit 8 Kilogrm. Eisessig 10 Stunden lang digerirt, nach dem Erkalten der erhaltene Krystallbrei abgesaugt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die erhaltene Substanz ist das *p-Methoxyhydracetin*:



$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.NHCOCH_3(4)\\OCH_3(1)\end{matrix}.$$

*Zur Darstellung von Jodosobenzoësäure* wird nach Angabe der *Farbwerke* vorm. *Meister, Lucius & Brüning* (D. R. P. Nr. 68 574) Orthojodbenzoësäure in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung dann aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene Säure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein. Sie löst sich ziemlich schwer in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei etwa 209°. Beim Erwärmen mit angesäuerter Jodkaliumlösung reagirt die Jodosobenzoësäure quantitativ im Sinne der Gleichung:



$$C_6H_4<\begin{matrix}J=O\\CO_2H\end{matrix}+2HJ=H_2O+J_2+C_6H_4<\begin{matrix}J\\CO_2H\end{matrix}$$

Die Jodosobenzoësäure soll als Arzneimittel verwendet werden.

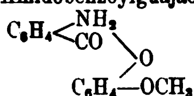
*Jodosobenzoësäure.* Nach Angabe derselben *Farbwerke* (D. R. P. Nr. 69 384) werden 2 Th. fein zerriebene o-Jodbenzoësäure mit 40 Th. einer Permanganatlösung (welche in 300 Kubikcentim. 8 Grm. festes Kaliumpermanganat enthält) übergossen. Dazu werden 4 Th. concentrirter Schwefelsäure in 30 Th. Wasser gegeben und das Ganze zum Sieden erhitzt. Man lässt nur sehr kurze Zeit kochen, versetzt dann sofort mit 280 Th. Wasser, kocht nochmals etwa $^1/_2$ Minute und filtrirt heiss durch ein Faltenfilter. Das fast wasserhelle Filtrat scheidet beim Erkalten eine schöne krystallisirte Säure ab, die abgesaugt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Die Säure schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 226° unter Bräunung und Gasentwicklung.

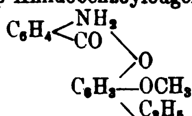
*Zur Herstellung von Jodosobenzoësäure* wird nach denselben *Farbwerken* (D. R. P. Nr. 71 346) 1 Th. o-Jodbenzoësäure vertheilt bez. gelöst in 20 Th. Chloroform oder einem analogen Lösungsmittel. Beim Einleiten von Chlor scheidet sich das Jodidchlorid der Jodbenzoësäure ab. Die Lösung dieser Verbindung in Alkali wird er-

wärmt; durch Ausfällen mit einer Mineralsäure wird die Jodosobenzoësäure vom Schmelzpunkt 226° gewonnen.

Amidobenzoësäureester des Guajacols und Eugenols. Nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 67923) hat der innerliche Gebrauch des Guajacols und des Eugenols bei tuberkulösen Erkrankungen sich seit langem vortheilhaft bewährt. Zu gleichem Zweck sind auch Ester dieser Phenole, besonders der Benzoësäure- und der Zimmtsäureester, therapeutisch angewendet worden. Bei Verwendung dieser Ester wurde jedoch von verschiedenen Seiten der Uebelstand hervorgehoben, dass dieselben nur schwer und unvollkommen im Organismus spaltbar sind und daher die beabsichtigte Guajacol- bez. Eugenolwirkung nicht voll zur Geltung bringen. Dieser Uebelstand lässt sich völlig beseitigen und werden Körper von werthvollen therapeutischen Eigenschaften erhalten durch Einführung einer in Parastellung befindlichen Amidogruppe in den Säurerest der genannten Ester. Zur Darstellung dieser p-Amidobenzoësäureester des Guajacols und Eugenols benutzt man als Ausgangsmaterial am vortheilhaftesten die p-Nitrobenzoësäure. Das Guajacol bezw. Eugenol wird mit so viel Kali- oder Natronlauge versetzt, dass der Hydroxylwasserstoff derselben durch Kalium oder Natrium vollständig substituirt ist. Das Kalium- bezw. Natriumsalz der betreffenden Phenole kann entweder zunächst durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt oder mit gleich technischem Erfolge sogleich mit der zur Bindung des in ihm enthaltenen Alkalimetalls an Chlor erforderlichen äquivalenten Menge des aus der p-Nitrobenzoësäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid hergestellten p-Nitrobenzoylchlorids versetzt werden. Mit gleich technischem Erfolge kann man auch an Stelle des eben erwähnten Chlorids das p-Nitrobenzoësäureanhydrid verwenden. Die beim Zusammenbringen der Stoffe entstehende Erwärmung reicht meistens hin, um die Reaction zu vollziehen; im anderen Fall erwärmt man auf dem Wasserbade. Das p-Nitrobenzoylguajacol bezw. p-Nitrobenzoyleugenol scheidet sich als gelbes Oel ab und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Die Produkte werden durch Auswaschen mit heissem Wasser von Chlornatrium befreit und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Man kann diese p-Nitrobenzoësäurephenolester auch erhalten, indem man auf ein Gemisch des Phenols oder deren Kalium- bezw. Natriumverbindungen und p-Nitrobenzoësäure bezw. deren Salze Phosphorpentachlorid ($PCl_5$), Phosphoroxychlorid ($POCl_3$), Kohlenoxychlorid ($COCl_2$), Sulfurylchlorid ($SO_2Cl_2$) oder saure schwefelsaure Alkalien einwirken lässt. — Die so gewonnenen p-Nitrobenzoësäurephenolester werden nunmehr durch Reduction in die entsprechenden Amidoverbindungen, in

p-Amidobenzoylguajacol und p-Amidobenzoyleugenol



übergeführt. Diese Reduction hat sehr vorsichtig zu geschehen, da bei Anwendung stark reducirender Mittel ein Zerfall des Moleculs zu befürchten ist. Von den bekannten Reductionsmitteln Zinn oder Eisen und Salzsäure oder Essigsäure, oder ferner Zinnchlorür und Salzsäure, oder endlich Schwefelammon erweist sich das letztere für den vorliegenden Zweck zur Reduction am geeignetsten. — Werden die p-Nitrobenzoylphenole mit Schwefelammonlösung schwach erwärmt, so beginnen nach schon kurzer Einwirkung die betreffenden Amidoverbindungen sich in weisser Form auszuscheiden und können durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Bringt man das so erhaltene p-Amidobenzoylguajacol und das p-Amidobenzoyleugenol mit Essigsäureanhydrid zusammen, so findet zunächst langsame Lösung und hierauf eine krystallinische Ausscheidung statt. Die ausgeschiedenen Körper, das p-Acetamidobenzoylguajacol bezw. das p-Acetamidbenzoyleugenol lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Sie sind gleich den nichtacetylirten p-Amidobenzoësäureestern im Organismus leicht spaltbar und für die Therapeutik in dem erwähnten Sinne von Werth.

1. p-Nitrobenzoylguajacol bildet schwach gelb gefärbte, derbe, spiessige harte Krystalle, welche in Wasser kaum löslich sind und von Aether, Chloroform, Aceton, heissem Alkohol leicht gelöst werden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 101 bis 102°, beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung in p-Nitrobenzoësäure und Guajacol ein, dessen Geruch sich sodann bemerkbar macht.

2. p-Amidobenzoylguajacol bildet einen amorphen, weissen Körper oder, aus Alkohol krystallisirt, farblose, nadelförmige verfilzte Krystalle vom Schmelzpunkt 145°; Löslichkeitsverhältnisse und sonstige Eigenschaften wie unter 1.

3. p-Acetamidobenzoylguajacol bildet farblose, bei 179° schmelzende Krystalle, welche sich am Licht färben.

4. p-Nitrobenzoyleugenol bildet schwach gelb gefärbte, glänzende prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 80,5°; Lösungsverhältnisse und sonstige Eigenschaften wie unter 1.

5. p-Amidobenzoyleugenol bildet lockere Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 156°.

6. p-Acetamidobenzoyleugenol krystallisirt in nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160 bis 161°.

Jodabkömmlinge des Eugenols von F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 70 058). Durch Behandeln des Eugenols in alkalischer Lösung mit Jod werden neue jodhaltige Stoffe erhalten, welche pharmaceutische Verwendung finden sollen. Bringt man das Eugenol durch die äquivalente Menge Natriumhydrat in wässerige Lösung, gibt hierzu 1 Mol. oder etwas mehr Jod und trägt Sorge, dass die entsprechende Jodwasserstoffsäure durch Soda, Natriumacetat u. dgl. abgestumpft wird, so erhält man ein schwach gelbliches oder farbloses Jodderivat des Eugenols. (Vgl. J. 1892. 465.)

Beispiel: 8,2 Kilogrm. Eugenol werden in 700 Liter Wasser unter Zusatz von 2 Kilogrm. Natriumhydroxyd und 2,7 Kilogrm. Soda gelöst. Man lässt hierzu eine Lösung von 12 bis 13 Kilogrm. Jod und 18 Kilogrm. Jodkalium in 60 Liter Wasser fliessen, filtrirt das ausgeschiedene Reactionsprodukt ab und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol um.

Die Soda kann bei dieser Operation auch durch die äquivalente oder überschüssige Menge von essigsaurem Natrium ersetzt werden. Das erhaltene Produkt ist hellgelb, unlöslich in Wasser, geruchlos, schmilzt bei 150° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Jod.

Wendet man bei dieser Reaction mehr Jod und Alkali an, so entstehen dunkelgefärbte Produkte, welche die Gruppe OJ enthalten.

Beispiel: 8,2 Kilogrm. Eugenol werden in 500 Liter Wasser durch 4 Kilogrm. Natriumhydroxyd gelöst und mit einer Lösung von 25,4 Kilogrm. Jod und 32 Kilogrm. Jodkalium versetzt. Der rothe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet. Er ist unlöslich in Wasser und schmilzt unscharf bei 85°. (Vgl. J. 1892. 607.) Das Produkt spaltet beim Erhitzen sehr leicht Jod ab. (Vgl. S. 548.)

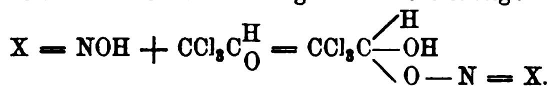
Man kann selbstverständlich statt des freien Jods auch Jodsalze und Jod in Freiheit setzende Substanzen oder auch Jodsalz und Elektrolyse anwenden.

Polyisoeugenol erhält F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 70 274) durch Erhitzen von Isoeugenol mit geringen Mengen von Condensationsmitteln. Die rohe Isoeugenol-Kaliumlösung wird durch Zusatz von Salzsäure zersetzt. Das abgeschiedene rohe Isoeugenol wird mit einem kleinen Rest der sauren Mutterlauge auf 100° erhitzt. Die geringe Menge der vorhandenen Salzsäure genügt zur Polymerisirung des Isoeugenols, denn nach einiger Zeit ist das anfangs dünnflüssige Produkt zu einem Krystallkuchen von Polyisoeugenol erstarrt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. Hat man beim Ausfällen des Isoeugenols statt der Salzsäure eine mehrbasische Säure, wie Schwefelsäure, angewendet, so bewirken die in der Mutterlauge befindlichen Salze die Condensation. Polyisoeugenol dient zur Herstellung von Arzneimitteln und Farbstoffen.

Ester der Oelsäure oder Stearinsäure mit Guajacol u. dgl. Nach v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 70 483 u. 71 446) werden 85 Th. Kreosot (Pharm. Germ. III) mit 170 Th. Oelsäure gemischt und der Mischung 40 Th. Phosphortrichlorid zugesetzt, worauf dieses Gemenge allmählich auf 135° im Oelbade zu erwärmen ist. Es wird so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die Salzsäuregasentwickelung beendet ist. Das Reactionsprodukt wird durch Waschen mit Wasser von Säuren und Nebenprodukten befreit und stellt dann ein gelbes Oel von mildem, angenehmen, etwas an Kreosot erinnerndem Geschmack dar. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in 90proc. Alkohol, löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, fetten Oelen u. dgl. Mit Eigelb, Eiweiss oder Gummi und Wasser bildet es leicht Emulsionen und ist in seinem Verhalten den fetten Oelen sehr ähnlich. Durch Alkalien wird es leicht verseift, langsamer durch Wasser oder Säuren. Aus dem alkalischen Seifenleim scheiden Säuren ein stark nach Kreosot riechendes Oel ab, welches ausserordentlich kaustische

Wirkungen auf die Schleimhäute ausübt, da es wieder neben Oelsäure das freie Kreosol enthält. In gleicher Weise geschieht die Herstellung der Guajacol-, Kreosol- und Kreosotester der Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Arachin-, Cerotin-, Ricinol-, Leinöl-, Eruca-, Capron- und Sebacinsäure unter Ersatz der Oel- und Stearinsäure durch äquivalente Mengen der genannten Säuren. Diese neu dargestellten Aether besitzen im Gegensatz zum Kreosot u. dgl. keine ätzenden Eigenschaften mehr und sollen deshalb an Stelle jener Heilmittel medicinische Anwendung finden.

Chloralverbindungen von v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 66877) entstehen durch Einwirkung von Chloral auf Aldoxime, Keton- und Chinonoxime nach der allgemeinen Gleichung:



$$X = NOH + CCl_3C{}^{H}_{O} = CCl_3C\begin{cases} H \\ OH \\ O - N = X. \end{cases}$$

1 Mol. (10 Kilogrm.) Acetoxim wird mit Petroläther übergossen. Hierzu gibt man 1 Mol. (20 Kilogrm.) Chloral. Es tritt unter Erwärmung Lösung des Acetoxims ein und darauf Erstarrung der Mischung zu einem Brei, welcher abfiltrirt und aus Petroläther umkrystallisirt wird.

Halogen- und Amidoacetophenonabkömmlinge. Nach v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 71312) werden durch Einwirkung von Chlor- oder Bromessigsäure auf Brenzcatechin oder Pyrogallol Halogenacetophenone dargestellt:



$$C_6H_3(OH)_3 + ClCH_2COOH = ClCH_2COC_6H_2(OH)_3 + H_2O.$$

Die Halogenderivate reagiren leicht mit Basen unter Bildung von Amidoacetophenonen, z. B.:



$$ClCH_2COC_6H_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NHCH_2COC_6H_2(OH)_3 + HCl.$$

Dieselben sollen als Arzneimittel dienen. Zur Herstellung von Chloracetopyrogallol werden z. B. 50 Th. Pyrogallol, 40 Th. Chloressigsäure und 40 Th. Phosphoroxychlorid erwärmt, bis die Schmelze stürmisch Chlorwasserstoff entwickelt. Man gibt hierauf das doppelte Volumen heissen Wassers hinzu und filtrirt. Das Filtrat erstarrt zu einem Krystallbrei von langen farblosen Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 168°; leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Greift Schleimhäute stark an.

Aethoxyamidoacetylcymidin der Chemischen Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz (D. R. P. Nr. 71159). Nitrothymol gibt mit Halogenäthyl oder äthylschwefelsauren Salzen Aethoxynitrocymol. Dasselbe liefert bei der Reduction das Aethoxyamidocymol, welches, mit Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid unter Rückfluss gekocht, das Aethoxychlor- bez. Aethoxybromacetylcymidin liefert. Sowohl das Chlor- als auch das Bromprodukt gehen durch Kochen mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak in Aethoxyamidoacethylcymidin über. Diese Base, sowie deren Salze (salzsaures, essigsaures, salicylsaures, benzoësaures u. s. w. Aethoxyamidoacetylcymidin) sollen in der Medicin Anwendung finden.

Lactylabkömmlinge des Methyl- und Aethylanilins, des p-Anisidins und des p-Phenetidins werden von der Chemischen Fabrik Bettenhausen (D.R.P. Nr. 70250) erhalten durch Erhitzen der milchsauren Salze obengenannter Basen auf 130 bis 180° oder durch Erhitzen obiger Basen mit Milchsäureanhydrid, Lactid oder Milchsäureestern auf vorgenannte Temperatur. Es werden z. B. 10 Kilogrm. milchsaures p-Phenetidin in einem emaillirten Kessel allmählich auf 180° erhitzt und so lange unter Umrühren auf dieser Temperatur erhalten, als noch Wasserabspaltung bemerkbar ist. Die auf etwa 100° erkaltete Masse wird in 200 Liter Wasser eingetragen und bis zur Lösung unter Zusatz von Thierkohle gekocht. Aus der filtrirten wässerigen Lösung scheidet sich das Lact-p-Phenetidid in farblosen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5 bis 118° ab. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, heissem Benzol und heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroin. — Oder 12 Kilogrm. Milchsäureäthylester werden im Autoclaven mit 15 Kilogrm. p-Anisidin während 5 bis 10 Stunden auf 180° erhitzt. Durch die auf etwa 100° erkaltete Schmelze wird zur Entfernung des gebildeten Alkohols und überschüssigen Anisidins Wasserdampf geblasen und das rückständige Oel in heissem Wasser gelöst. Die heisse Lösung wird mit Thierkohle behandelt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Abkühlen Lact-p-Anisidid in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 106,5. Dasselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, heissem Wasser und Benzol, schwer in kaltem Benzol, Ligroin und Aether. Die beschriebenen Lactylderivate zeichnen sich durch hervorragende antipyretische Eigenschaften aus und sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Thymacetin oder Acet-p-amidothymoläthyläther,



$$C_6H_2 . CH_3(_1) . OC_2H_5(_3) . C_3H_7(_4)NHCOCH_3(_6)$$

von L. und E. Hoffmann (D. R. P. Nr. 67588) soll als Nervenheilmittel dienen. Zur Darstellung soll man den aus den Salzen des p-Mononitrothymols mit Hülfe der Halogenverbindungen des Aethyls oder durch Erhitzen mit äthylschwefelsauren Salzen oder aus dem entweder durch Erhitzen von Salzen des Thymols mit äthylschwefelsauren Salzen oder auf bereits bekanntem Wege dargestellten Thymoläthyläther durch directes Nitriren oder durch Behandeln der Parasulfosäure desselben bez. deren Salze mit Salpetersäure dargestellten p-Nitrothymoläther reduciren und darauf acetyliren oder bei Gegenwart von Eisessig reduciren, wobei an Stelle der Aethylgruppe die Methyl- oder Propylgruppe treten kann.

Oxäthylmethylphenylpyrazolon wird nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 66610) erhalten durch Wechselwirkung zwischen Aethylenchlorhydrin und dem Natriumsalz des Methylphenylpyrazolons (aus Acetessigester und Phenylhydrazin). Pyrazolonnatrium und Aethylenchlorhydrin werden in alkoholischer Lösung in äquivalenten Mengen so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlornatriums wird der

Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende dicke Oel wird mit Wasser aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Oxäthylmethylphenylpyrazolon in Nadeln ab, Schmp. 62 bis 63°. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser und entsprechen der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2 + H_2O$. Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert die Substanz ihr Wasser, indem sie zu einer Masse zusammenschmilzt, die allmählich wieder erstarrt und dann den Schmp. 53 bis 54° hat. Sie ist unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in Säuren. — Salicylsäure und Oxäthylbase in äquivalenten Mengen in Wasser gelöst, lassen beim Abkühlen das Salicylat als rasch erstarrendes Oel, Schmp. 55 bis 56°, ausfallen. Die Base soll zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Antipyrin und Dihydrodimethylphenylpyrazolon derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 66 612). Wird das aus Crotonsäure und Phenylhydrazin dargestellte Pyrazolidon des Pat. Nr. 62 006 (J. 1892. 468) mit Jodmethyl behandelt, so erhält man das Dimethylphenylpyrazolidon (vgl. S. 538). Dieses verhält sich zum Antipyrin wie das Methylphenylpyrazolidon zum entsprechenden Pyrazolon, d. h. es repräsentirt ein Wasserstoffadditionsprodukt des Antipyrins. — Dihydromethylphenylpyrazolon (1 Mol.) werden mit Jodmethyl (1 Mol.) und etwas Methylalkohol im Autoclaven längere Zeit bei höherer Temperatur behandelt. Die Reactionsmasse wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, wodurch ein in der Kälte erstarrendes Oel ausgeschieden wird, das mit Chloroform oder Benzol u. dgl. aufgenommen werden kann. Aus diesen Lösungen erhält man das Dihydrodimethylphenylpyrazolon in schönen Nadeln, welche bei 107 bis 108° schmelzen. Es ist nach der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zusammengesetzt und soll ähnlich dem Antipyrin zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

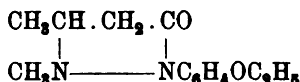
Chlorhaltige Antipyrinabkömmlinge derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 66 705). Löst man 10 Kilogrm. Antipyrin in 1000 Liter Wasser und (4 Mol.) Salzsäure und versetzt diese auf unter 0° abgekühlte Lösung mit Chlorkalklösung, so entsteht ein weisser Niederschlag. Man fährt fort mit Zusatz von Chlorkalk, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird abfiltrirt und gepresst. Der Presskuchen wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 228° schmelzen, unter Salzsäureabspaltung und Verkohlung. Der Körper ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Chloroform, Aether, Ligroin, löslich in heissem Alkohol und in heissem Eisessig und wird aus diesen beiden Lösungsmitteln zweckmässig umkrystallisirt. Er ist löslich in Alkalien unter Zersetzung. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2Cl_2$. Die Verbindung geht beim Schmelzen im Chlorstrom, beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Körpers in Eisessig, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder mit Alkohol auf 150° u. s. w. in Dichlormethylphenylpyrazolon über, welches selbst leicht zu Methylphenylpyrazolon reducirt werden kann.

Aethoxyphenylmethylpyrazolon derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 68159). Ersetzt man in dem Verfahren des Pat. Nr. 32277 das Phenylhydrazin durch p-Aethoxyphenylhydrazin, so verlaufen die beschriebenen Reactionen in analoger Weise. Behandelt man diazotirtes p-Phenetidin mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, so scheidet sich sofort das salzsaure p-Phenetylhydrazin in weissen Nadeln ab. Durch Alkalien wird aus der wässerigen Lösung des salzsauren p-Phenethylhydrazins die freie Base abgeschieden. Dieselbe krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 74° und zeigt die wesentlichen Eigenschaften der Hydrazine. Als Hydrazin reagirt dieses p-Phenetidinderivat in entsprechender Weise wie das Phenylhydrazin mit $\beta$-Diketonen und Ketoncarbonsäuren z. B. mit Acetondicarbonsäure und deren Estern unter Bildung von Pyrazol- bez. Pyrazolonkörpern. — Zur Darstellung des Pyrazolons aus p-Aethoxyphenylhydrazin mit Acetondicarbonsäure verfährt man am besten nach Pat. 59126 (J. 1891. 614). 206 Kilogrm. rohe Acetondicarbonsäure, entsprechend 143,6 Kilogrm. reiner Acetondicarbonsäure, werden in der achtfachen Menge Wasser gelöst, der filtrirten Lösung 100 Grm. concentrirter Salzsäure zugesetzt und in dieser Lösung unter Schütteln 152 Kilogrm. Aethoxyphenylhydrazin gelöst. Nach Lösung des Aethoxyphenylhydrazins scheidet sich die p-Aethoxyphenylpyrazoloncarbonsäure als krystallinisches Pulver aus. Nach dem Absaugen der Mutterlauge wird die Säure durch wiederholtes Lösen und fractionirtes Ausfällen mit Soda gereinigt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 164° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren. — Erhitzt man diese Säure auf 164°, so spaltet sie Kohlensäure ab und geht glatt über in p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon (1.3.5), Schmp. 147°, welches durch Methylirung in p-Aethoxyantipyrin überführbar ist.

Zur Darstellung von p-Aethoxyantipyrin wollen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 68240) die p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure mit Halogenmethyl oder methylschwefelsaurem Natron behandeln und das Produkt dieser Reaction erhitzen. 5,2 Grm. (1 Mol.) p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure, 15 Grm. Methylalkohol und 2,8 Grm. (1 Mol.) Jodmethyl werden im Einschmelzrohr einen Tag im Wasserbad erhitzt. Dann wird der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand einige Zeit auf 165 bis 170° erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat. Der harzige Rückstand wird in heissem Wasser aufgenommen, die Lösung nach dem Erkalten von dem Harz abfiltrirt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und etwa 60° warm mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird getrocknet und filtrirt. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt ein nach einiger Zeit krystallinisch werdender Rückstand, p-Aethoxyantipyrin.

Zur Darstellung von Dihydro-p-äthoxyantipyrin werden nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 68713) 10 Th. p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon, 4 Th. Holzgeist im ge-

schlossenen Gefäss 8 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Reactionsmasse wird in warmem Wasser gelöst und mit Soda im Ueberschuss versetzt und die ausgeschiedene Base der etwa 50° warmen Flüssigkeit durch Benzol entzogen. Das nach dem Verdampfen des Benzols als Krystallmasse zurückbleibende Dihydro-p-äthoxyantipyrin wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten. Das Dihydroäthoxyantipyrin



bildet, aus warmem verdünnten Alkohol krystallisirt, farblose Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 101°. Aus Essigäther und Ligroin erhält man es in schönen Prismen. In Wasser ist es schwer löslich. Die neue Verbindung soll ähnlich dem Antipyrin zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung des 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolons derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 69 883) besteht darin, dass man den Phenylpyrazoloncarbonsäureäther mittels Alkylhalogene, wie Jodmethyl, methylirt, den methylirten Aether verseift und durch Erhitzen aus der methylirten Säure Kohlensäure abspaltet.

Zur Darstellung von Antipyrin lösen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 72 824) 216 Th. Phenylhydrazin in verdünnter Schwefelsäure (300 Grm. concentrirte Schwefelsäure zu 2 Liter Wasser). Zu der Lösung lässt man unter gutem Umrühren bei etwa 40° 260 Th. Acetessigester einfliessen. Nachdem die Reaction beendet ist, wird die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, um alles Pyrazolon in Lösung zu bringen. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. 20 Th. von dem bei etwa 200° im Vacuum übergehenden Körper werden mit 14 Th. Jodmethyl und 20 Th. Methylalkohol ungefähr 12 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird dann behufs Entfernung des Methylalkohols auf dem Wasserbad erhitzt und der Rückstand mit etwas wässeriger Schwefligsäure entfärbt. Derselbe wird mit concentrirter Natronlauge behandelt und das sich dabei abscheidende Oel mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der Benzollösung krystallisirt nach theilweisem Abdampfen Antipyrin vom Schmelzpunkt 112 bis 113°.

Verfahren zur Abscheidung von Amidoantipyrin aus dem bei Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Nitrosoantipyrin entstehenden Produkt derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 71 261) besteht darin, dass man das Amidoantipyrin mit einem Aldehyd, wie Benzaldehyd, als Aldehydverbindung fällt und diese mittels einer Mineralsäure zerlegt. 100 Th. Nitrosoantipyrin werden in 100 Th. Wasser, 500 Th. Sprit, 200 Th. verdünnter Essigsäure (50proc.) suspendirt und unter Rühren allmählich Zinkstaub eingetragen. Zugleich wird durch

Einstellen in kaltes Wasser dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Ist alles Nitrosoantipyrin verschwunden und die Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt, so wird in eine Lösung von 48 Th. Benzaldehyd in 200 Th. verdünnter Essigsäure und der nöthigen Menge (etwa 20 Kubikcentim.) Sprit hineinfiltrirt. Zur Vollendung der alsbald beginnenden Abscheidung des Condensationsproduktes wird noch einige Zeit stehen gelassen und dann der entstandene Krystallbrei abgesaugt. Zur Entfernung des nicht verbrauchten Bittermandelöles wird zuerst mit verdünntem Alkohol (1:1) gewaschen und dann zur Lösung von auskrystallisirtem Zinkacetat mit essigsäurehaltigem Wasser angerührt und mit Wasser zinkfrei gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus heissem Sprit umkrystallisirt. Das Benzylidenamidoantipyrin $(C_{11}H_{11}N_2O)N = CHC_6H_5$ bildet schöne gelbe glänzende Blättchen und schmilzt bei 173°, in Wasser ist es unlöslich, reichlich löslich in heissem Alkohol. — Zur Darstellung des salzsauren Amidoantipyrins bringt man reines Benzylidenamidoantipyrin (vom Schmelzpunkt 173°) in einen Scheidetrichter, übergiesst es mit Aether (oder Benzol) und verdünnter Salzsäure und schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist; dann trennt man die salzsaure Lösung von der Aetherschicht und dampft auf dem Wasserbade ein. Aus der concentrirten syrupdicken Lösung scheiden sich beim Stehen im Exsiccator schöne Prismen von salzsaurem Amidoantipyrin ab, die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und darauf getrocknet werden. Die gesättigte wässerige Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von absolutem Alkohol Krystalle ab; die Abscheidung wird durch Zufügen von Aether befördert. Man saugt den Krystallbrei ab und wäscht mit Alkoholäther nach. — Man erhält das freie Amidoantipyrin aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge und Aufnehmen in Benzol. Aus der Benzollösung krystallisirt die Base in schönen gelben Spiessen vom Schmelzpunkt 109°. Das Amidoantipyrin verbindet sich wie das im Pyrazolkern substituirte Amidomethylphenylpyrazolon mit nur 1 Mol. Salzsäure, während das im Benzolkern substituirte Amidopyrazolon 2 Mol. Salzsäure bindet. Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes in verdünntem Alkohol mit Natriumacetat und Benzaldehyd, so krystallisirt die Benzylidenverbindung vom Schmelzpunkt 173° aus. — Man kocht gleiche Theile trockenes salzsaures Amidoantipyrin und entwässertes Natriumacetat mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler. Zur Verjagung der überschüssigen Essigsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand erhält man durch Umkrystallisiren aus Toluol das Acetylamidoantipyrin rein in derben Krystallen. Das Acetylamidoantipyrin schmilzt bei 197°; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, schwer in Aether und Benzol.

Para-Oxalkylphenyldimethylpyrazolone zeigen nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 69930), bei etwas geringerer Löslichkeit, wie sie das Antipyrin besitzt, hervorragende antipyretische und anti-

neuralgische Wirkungen und sind zu therapeutischer Verwendung bestimmt. Am werthvollsten und am leichtesten zugänglich hat sich das p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon erwiesen. Zur Gewinnung desselben wird das durch Einwirkung reducirender Mittel auf die aus p-Amidoanisol erhältlichen Diazosalze und diazosulfosauren Salze dargestellte p-Methoxyphenylhydrazin in molecularer Menge mit Acetessigsäureäthylester zusammengebracht, wobei unter Erwärmung Verflüssigung der Masse und Abscheidung von Wasser eintritt. Nun wird das Oel einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Es tritt Alkoholabspaltung ein, und nach Verdampfen des Wassers und Alkohols, von denen ersteres vor dem weiteren Erhitzen auch direct durch Abheben beseitigt werden kann, entsteht ein dickes Oel, welches beim Erkalten zur festen Krystallmasse erstarrt und durch Waschen mit Aether, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Wasser gereinigt werden kann. Das p-Methoxyphenylmethylpyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2O_2$ bildet, aus Wasser krystallisirt, feine farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 138°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Aether. Das Methoxyphenylmethylpyrazolon geht beim Behandeln mit Jodmethyl und Methylalkohol in geschlossenen Gefässen bei 100° wenig übersteigenden Temperaturen glatt in das p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, über, das aus der Reactionsmasse nach Neutralisiren mit Alkali leicht durch Ausschütteln mit Chloroform oder ähnlichen Lösungsmitteln isolirt werden kann und beim Verdampfen der letzteren als hellgelbes Oel zurückbleibt, welches nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 82° liegt. Das p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether.

Antipyrin und Tolyperin oder p-Tolyldimethylpyrazolon vergleichen R. Stock[1]) und J. D. Riedel[2]).

Die Darstellung von Di-p-phenetylguanidin, $C_{17}H_{21}N_3O_2$, geschieht nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 66 550) durch Einwirkung von Bleihydrat oder Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Lösung molecularer Mengen Di-p-phenetylthioharnstoff und Ammoniak. Monobenzoyldi-p-phenetylguanidin erhält man durch Benzoyliren des Di-p-phenetylguanidins mittels Benzoylchlorids. Beide Verbindungen sind für medicinische Anwendung bestimmt. Die Darstellung des Di-p-phenetylguanidins erfolgt, indem man zunächst behufs Gewinnung des Diphenetylthioharnstoffes 5 Kilogrm. Amidophenetol, im 10fachen Gewicht Aether gelöst, mit 4 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff versetzt, 4 Tage stehen lässt, dann von den Krystallen abgiesst, den Aether abdestillirt, den Rückstand mit Aether wäscht und ihn mit der ersten Krystallisation vereinigt. 10 Kilogrm. des so erhaltenen Thioharnstoffes werden fein gerieben in dem 10fachen Gewicht Alkohol suspendirt, worauf man eine Mischung

1) Pharm. Ztg. 1893 S. 192.
2) Pharm. Ztg. 1893 S. 315.

von 3 Kilogrm. Ammoniak und 100 Kilogrm. 60proc. Alkohol zufügt und nach dem Erhitzen auf 60° mit frisch gefälltem Bleihydrat oder Quecksilberoxyd entschwefelt. Aus dem Filtrat werden durch Zusatz der 5fachen Menge Wasser bereits 70 Proc. der theoretischen Ausbeute an Di-p-phenetylguanidin gefällt. Der Rest wird aus der wässerig-alkoholischen Lösung als Sulfat gewonnen. Das Di-p-phenetylguanidin schmilzt bei 122,5°, schmeckt bitter und löst sich in 1000 Th. heissen Wassers und in 2 Th. Alkohol. Das Sulfat $(C_{17}H_{21}N_3O_2)_2H_2SO_4$ bildet harte weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 203°. Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{21}N_3O_2)HCl$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben Prismen vom Schmelzpunkt 175°. Wird das Di-p-phenetylguanidin für sich, oder in Benzol gelöst, mit dem gleichen Gewicht Acetylchlorid erwärmt, so erstarrt die Masse bald zu Nadeln von Monoacetyldi-p-phenetylguanidin.

Die Darstellung von Di-p-anisylguanidin, $C_{15}H_{17}N_3O_2$, geschieht nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 68706) dadurch, dass man den Di-p-phenetylthioharnstoff durch Di-p-anisylthioharnstoff ersetzt, also Bleihydrat oder Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Lösung molecularer Mengen Di-p-anisylthioharnstoff und Ammoniak einwirken lässt. 5 Kilogrm. reinen krystallisirten p-Amidoanisols, im 15- bis 20fachen Gewicht Aether gelöst, bleiben, mit 4 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff versetzt, 4 Tage bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur stehen. Im Anfang der Einwirkung ist die Temperatur auf 0° zu halten. Der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirte Aether wird abdestillirt und der mit Aether und heissem Alkohol gewaschene Rückstand mit den zuerst erhaltenen Krystallen vereinigt. 10 Kilogrm. des so erhaltenen Thioharnstoffes vom Schmelzpunkt 191° werden, fein zerrieben, in 100 Kilogrm. Alkohol suspendirt und mit einer Mischung von 3 Kilogrm. Ammoniak und 120 Kilogrm. 60proc. Alkohol auf 60° erwärmt. Sodann wird mittels frisch gefälltem Bleihydroxyds oder Quecksilberoxyds während $^1/_2$stündigen Kochens die Entschwefelung bewirkt. Das heisse Filtrat erstarrt beim Erkalten zu feinen Nadeln des Guanidins. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz des doppelten Volumens Wasser der Rest nahezu quantitativ gewonnen. — Das Di-p-anisylguanidin, $C_{15}H_{17}N_3O_2$, schmilzt bei 153,5°, schmeckt bitter und löst sich in etwa 2000 Th. kalten Wassers und in etwa 6 Th. Alkohol. Das Sulfat der Base, $(C_{15}H_{17}N_3O_2)_2H_2SO_4$, bildet harte weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 210°. Das Di-p-anisylguanidin, sowie sein Benzoylderivat sind für medicinische Anwendung bestimmt.

Die Acetyl- bez. Propionylverbindungen der Oxyphenylurethane wirken nach E. Merck (D. R. P. Nr. 69328) stark antipyretisch und analgetisch. Man erhitzt zur Herstellung von p-Oxyphenylacetylurethan 10 Kilogrm. p-Oxyphenylurethan mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid unter Druck oder unter Rückfluss etwa 1 Stunde lang, worauf das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt und der Rückstand der Krystallisation überlassen wird. — Für Methoxy-

phenylacetylurethan werden 10 Kilogrm. p-Methoxyphenylurethan mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde lang in einem Gefäss unter Druck oder unter Rückfluss erhitzt. Nachdem man alsdann das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt hat, überlässt man den Rückstand der Krystallisation. Zur Herstellung der Acetylverbindungen anderer p-Oxyphenylurethane bezw. deren Aether ersetzt man in obigen Beispielen die genannten Urethane durch die entsprechenden anderen p-Oxyphenylurethane oder deren Aether. Benutzt man an Stelle der genannten Acetylirungsmittel die entsprechenden Propionylverbindungen, so erhält man die entsprechenden Propionylverbindungen der p-Oxyphenylurethane bezw. deren Aether. So kann man 10 Kilogrm. p-Oxyphenylmethylurethan mit der gleichen Menge Propionsäureanhydrid in einem Gefäss unter Druck oder unter Rückfluss erhitzen. Nach Abscheidung des überschüssigen Propionsäureanhydrids überlässt man das Reactionsprodukt der Krystallisation. — Die so gewonnenen Verbindungen sind gut krystallisirende Körper, welche in kaltem Wasser schwer bis sehr schwer löslich sind, stark antipyretische und analgetische Eigenschaften besitzen, indem schon 0,5 Grm. genügen, um die Fiebertemperatur um 3 bis 4° herabzusetzen, z. B.:

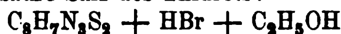
p-Oxyphenylacetylmethylurethan, $C_6H_4(OH)N<\begin{matrix}COCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$, bildet weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 118 bis 120°.

p-Oxyphenylacetyläthylurethan, $C_6H_4(OH)N<\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$, aus Alkohol in farblosen Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 87° krystallisirend.

p-Oxyphenylacetylpropylurethan, $C_6H_4(OH)N<\begin{matrix}COCH_3\\COOC_3H_7\end{matrix}$, weisse Blättchen bei 85 bis 86° schmelzend.

Thiurete empfehlen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 68 697) als desinficirende Mittel. Das Verfahren zur Darstellung dieser basischen Disulfidverbindungen der allgemeinen Formel: $RC_2H_2N_3S_2$ bez. von Salzen derselben besteht darin, dass man Alkyldithiobiurete, wie Phenyl-, o-Tolyl-, p-Tolyl- oder m-Xylyldithiobiuret, mit oxydirenden Mitteln behandelt und, falls bei der Oxydation Säuren verwendet oder gebildet werden, die zunächst entstehenden (alkohol- bez. wasserhaltigen) Salze mittels verdünnter Alkalien zerlegt und die abgeschiedenen Basen etw. mit Säuren in Salze überführt. 200 Grm. Phenyldithiobiuret werden in Alkohol aufgeschlemmt oder gelöst und Jod in fester Form oder in Lösung hinzugegeben. Die Farbe des Jods verschwindet; sobald die gelbbraune Färbung bestehen bleibt, ist die Oxydation beendet. Man braucht etwa 250 Grm. Jod, also auf 1 Mol. Phenyldithiobiuret 2 At. Jod. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich eine neue jodwasserstoffhaltige Verbindung in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 104° aus, welcher auf Grund der Analysen und ihrer Reactionen die Zusammensetzung: $C_8H_7N_3S_2 + HJ + C_2H_5OH$ zukommt, und welche daher das mit Alkohol krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz der Disulfidbase darstellt. Versetzt man eine kalte wässerige Lösung

des Salzes mit verdünntem Alkali unter Vermeidung eines Ueberschusses, so scheidet sich sofort die freie Base des Bisulfid $C_8H_7N_3S_2$ aus. Diese Base — Thiuret — fällt aus wässeriger Lösung krystallwasserhaltig aus und lässt sich von ihrem Krystallwasser durch Schütteln mit nicht zu viel starkem Alkohol und darauf folgendes Trocknen im Vacuo über Schwefelsäure befreien. Das Thiuret löst sich sehr leicht in starkem, kaltem Alkohol und krystallisirt aus diesem Mittel bei freiwilliger Verdunstung in glasglänzenden gelben Krystallen, welche Krystallalkohol enthalten, aber sehr leicht verwittern. Das wasser- und alkoholfreie Thiuret schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Verwendet man an Stelle des Jods eine entsprechende Menge Brom oder Chlor und behandelt damit das Phenyl-, Tolyl- oder Xylyldithiobiuret, so erhält man die brom- bezw. chlorwasserstoffsauren Salze des Thiurets und seiner Homologen. Das bromwasserstoffsaure Salz des Thiurets:



$$C_8H_7N_3S_2 + HBr + C_2H_5OH$$

schmilzt bei 253°, das chlorwasserstoffsaure:



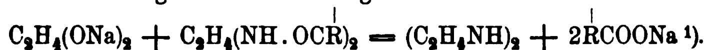
$$C_8H_7N_3S_2 + HCl + C_2H_5OH$$

bei 214°. Die Thiurete und deren Salze sollen als Desinficientien therapeutische Verwendung finden.

Die Trennung der Ichthyolsulfonsäure (Pat. 35216) und deren in (D. R. P. Nr. 38416) beschriebenen Thiolabkömmlinge geschieht nach Angabe der Gewerkschaft Messel (D.R.P.Nr. 72049) durch Ueberführung der Sulfonirungsprodukte in lösliche Salze, Extraction der letzteren mit Aether oder anderen geeigneten Lösungsmitteln unter Gewinnung von Sulfonen als Verdampfungsrückstände der Extractionsflüssigkeiten und von Sulfonsäuren als Niederschläge aus den angesäuerten Lösungen der extrahirten Salze.

Piperazin erhält man nach Angabe der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 66461) durch Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Natronlauge oder Natrium auf Aethylenoxamid.

Piperazin derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 67811). Glycol $C_2H_4(OH)_2$ und Aethylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2$ könnten unter Wasseraustritt Piperazin bilden. Aber selbst bei hoher Temperatur und unter Anwendung wasserentziehender Mittel gelingt es nicht, erhebliche Mengen Piperazin zu erhalten. Es wurde gefunden, dass die Umsetzung sich vollzieht, wenn man Glycolnatrium auf die Säurederivate des Aethylendiamins unter Erhitzen einwirken lässt. Die Umsetzung vollzieht sich dann nach der allgemeinen Gleichung:



$$C_2H_4(ONa)_2 + C_2H_4(NH.OC\overset{|}{R})_2 = (C_2H_4NH)_2 + 2\overset{|}{R}COONa$$ [1].

Piperazindisulfonabkömmlinge erhält dieselbe Fabrik (D. R. P. Nr. 70055) durch Behandeln aromatischer Sulfonamide mit Aethylenchlorid oder Aethylenbromid.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 205.

Piperazin erhält dieselbe Chemische Fabrik (D.R.P.Nr. 70 056) dadurch, dass sie aus Dibenzoldisulfonpiperazid, Di-o-toluoldisulfonpiperazid, Di-p-toluoldisulfonpiperazid, Dixyloldisulfonpiperazid, Di-α-naphtalindisulfonpiperazid, Di-β-naphtalindisulfonpiperazid durch Wasser oder Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur das Piperazin abspaltet.

Piperazin. Dieselbe Chemische Fabrik (D.R.P.Nr. 71 576) will die Piperazine des Benzols, Toluols, Xylols oder Naphtalins, deren Sulfosäuren, Oxy- oder Amidoderivate der Hydrolyse durch Oxydation in neutraler oder saurer Lösung unterwerfen. 27 Kilogrm. sehr fein pulverisirtes Paradioxy- oder Paradiamidodiphenylpiperazin werden in 500 Liter Wasser und 200 Kilogrm. 66° Schwefelsäure suspendirt bez. gelöst. In das sorgfältigst abgekühlte Gemisch trägt man unter Umrühren 53 Kilogrm. fein pulverisirtes Natriumbichromat ein, alsdann lässt man während etwa 24 Stunden ohne weitere Kühlung, aber unter beständigem Umrühren die Reaction sich vollenden. Die von dem geringen Rückstand, etwa durch Filtriren, getrennte Flüssigkeit wird mehrmals mit Aether ausgelaugt, wodurch man das gebildete Chinon gewinnt, alsdann neutralisirt man die ausgelaugte Flüssigkeit mit Kalk, trennt den Gyps- und Chromhydroxydniederschlag von der klaren Flüssigkeit und gewinnt aus letzterer durch Destillation das Piperazin. Wenn man z. B. vom Dioxypiperazinderivat ausgegangen ist, so erhält man durch Eindampfen des mit Salzsäure neutralisirten Destillates direct reines salzsaures Piperazin, welches auf Piperazinbase weiter verarbeitet wird. Wenn man dagegen vom Diamidopiperazinderivat ausgegangen ist, enthält das Destillat neben Piperazin auch noch Ammoniak. In solchen Fällen neutralisirt man das Destillat mit Salzsäure, verdampft bis zur Trockne und trägt den Verdampfungsrückstand, welcher salzsaures Piperazin gemischt mit Salmiak enthält, in etwa 4 Th. 70proc., auf dem Wasserbad erwärmter Natronlauge ein. Das frei werdende Ammoniak entweicht, während das Piperazin sich zum grössten Theil in einer auf der Natronlauge schwimmenden öligen Schicht befindet. Setzt man hierzu noch festes Natriumhydroxyd (etwa 5 Th.) und destillirt darauf, so gewinnt man das Piperazin direct als Handelsprodukt.

## Organische Farbstoffe.

1. **Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe, einschl. Indigo.** Auslaugeverfahren für Farbhölzer u. dgl. Nach C. Heckmann (D. R. P. Nr. 71 372) hat sich bei dem Verfahren des Pat. 68 998 (s. d.) herausgestellt, dass es vortheilhaft ist, nicht gespannten Dampf als solchen in den Extractionsapparat einzuführen, sondern heisses Wasser in den zuvor evacuirten Apparat zu leiten und alsdann den hierbei entwickelten Dampf wieder abzusaugen. Durch das Evacuiren wird zunächst die Luft aus dem auszulaugenden Material zum grössten Theil entfernt; beim Einführen von heissem Wasser in den evacuirten Behälter tritt alsdann der hierbei sich entwickelnde Dampf in

die Poren des Auslaugegutes und mischt sich mit den noch darin enthaltenen geringen Mengen von Luft. Wird alsdann der Apparat wieder evacuirt, so dehnt sich das Gemisch von Dampf und Luft im Innern des Auslaugegutes aus, wodurch ein weiterer Theil der Luft aus den Poren des zu extrahirenden Materials entfernt würde. Es empfiehlt sich, das Evacuiren einige Zeit fortzusetzen, da hierdurch die Luft noch wirksamer und vollständiger entfernt wird, als es bei einem nur kurze Zeit dauernden Evacuirungsprocess der Fall sein wird. Das Auslaugegut, beispielsweise ein Farbholz, wird in einen geschlossenen Behälter gebracht und letzterer bis auf einen Druck von etwa 100 Millim. Quecksilbersäule evacuirt. Alsdann lässt man Wasser von etwa 90 bis 95° von unten in den Apparat eintreten, worauf unmittelbar eine energische Verdampfung und Anfüllung der Poren mit Wasserdampf stattfindet. Alsdann wird evacuirt, wobei die Temperatur im Innern des Apparates allmählich sinkt. Die Verdünnung wird längere Zeit durch fortgesetzes Auspumpen aufrecht erhalten, wobei die Luft bis auf praktisch zu vernachlässigende Mengen aus den Poren des Extractionsgutes entfernt wird.

Zur Klärung von Farbholzextracten wird nach A. Fölsing (D. R. P. Nr. 69 055) das geraspelte Farbholz $^1/_2$ Stunde lang mit kochendem Wasser unter einem Druck von $2^1/_2$ Atm. ausgezogen. Die erhaltenen Brühen werden in einem Bassin elektrolysirt; beide aus Nickelin bestehende Elektroden liegen an den sich gegenüberliegenden Bassinwandungen. Die zu elektrolysirende, 3° B. starke Flotte wird auf etwa 80° erhitzt und man lässt nun einen Strom von 10 Amp. 85 Volt $^1/_2$ Stunde lang hindurch gehen. Bei dieser Behandlung soll sich alles Harz flockig ausscheiden; die ganze Flüssigkeitsmenge lässt man nun über einen Oberflächenkühlapparat laufen und kühlt bis auf 17° ab, filtrirt durch eine Filterpresse und dampft das Filtrat im Vacuum auf 25° B. ein.

Quebrachoholz wird nach C. W. Schuster (D. R. P. Nr. 70377) mit verdünnter Lauge von Seifenwasser und Soda behandelt. Durch die Lauge ist bereits nach 6 Stunden eine derartige Lockerung des braunen Farbstoffes von den Holzfasern erfolgt, dass der Farbstoff sich gänzlich von dem Holzstoff trennt und zum Färben von Wolle, Baumwolle, Seide, Jute und Leinen dienen kann, wenn man die Masse nach dem Verdünnen mit dem zu färbenden Stoff im Farbkessel kocht. Man kann aber dem gelaugten Holzstoff auch durch nachheriges Auskochen mit Wasser seinen braunen Farbstoff gänzlich entziehen und erhält auf diese Weise eine braune Farbflotte. Diese flüssige Farbe kann direct als solche gebraucht oder auch durch Einkochen zum Versandt verdickt werden. Im letzten Falle wird der Farbstoff nach dem Verdampfen des Wassers als fester Rückstand gewonnen, welcher für den Gebrauch wieder in Lösung gebracht wird.

Queenslandbohne von M. Lehmann (D. R. P. Nr. 70 682). Aus der Schale der Queenslandbohne (Samen der Leguminose Entada scandens), d. h. aus der, den Kern der Samen umgebenden Hülle, welche

etwa 42 Proc. vom Gewichte der ganzen Bohne ausmacht und beim Zerschlagen der letzteren leicht und glatt abspringt, gewinnt man einen Farbstoff. Die Schale der Bohne wird mit Natronlauge von 20 bis 25° B. übergossen. Das Volumen der Schalen vermehrt sich bald durch Aufquellen derselben, worauf man unter Umrühren Wasser zugibt, bis die Masse abermals von der Flüssigkeit bedeckt wird. Die erhaltene braune bis braunviolette Lösung wird von den Schalen abgegossen bez. filtrirt und darauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein dunkelbrauner bis braunrother flockiger Körper ausscheidet, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen als Farbstoff verwendbar ist. Um den voluminösen Farbstoff in dichtere Form zu bringen, sowie auch, um ihn von einem zweiten in geringerer Menge vorhandenen Körper zu trennen, wird die Masse in noch feuchtem Zustande auf 110° erhitzt, wobei sie theilweise zusammenschmilzt, während der erwähnte zweite Körper in die geringe Menge der sich hierbei abscheidenden Flüssigkeit übergeht. Der von der Flüssigkeit getrennte rothbraune Körper ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. In ätzenden Alkalien löst er sich sehr leicht, und zwar in Ammoniak mit brauner, in Kalilauge mit rothbrauner und in Natronlauge mit braunvioletter Farbe. Diese Alkaliverbindungen können aus den Lösungen ausgesalzen werden und bilden dann ein dunkelbraunrothes, leicht in Wasser lösliches Pulver. Sowohl der aus der durch Behandeln der Schalen mit Alkali erhaltenen Lösung mittels Schwefelsäure niedergeschlagene Körper, wie auch die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen Alkaliverbindungen desselben sollen als Farbstoffe in der Garn- und Zeugfärberei Verwendung finden. Die ungefähre Ausbeute an Farbstoff aus der Schale der Queenslandbohne beträgt 40 Proc.

Die Wurzel der Rubia sikkimensis enthält nach A. G. Perkin und J. Hummel[1]) Purpurin, Purpuroxanthincarbonsäure und Purpuroxanthin.

Chaywurzel. Nach Perkin und Hummel[2]) wurde die Wurzel der Oldenlandia umbellata, einer in Indien wachsenden Rubiacee, mit einer Lösung von Schwefligsäure extrahirt und die nach Kochen des Auszuges unter Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene, gefärbte Masse wurde mit Toluol ausgekocht. Dabei blieb Chlororubin ungelöst, und wenn nun die Toluollösung mit heisser, verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde, so liess sich aus der violettrothen, alkalischen Lösung mit Barythydrat Alizarin fällen, während aus dem Filtrat vom Alizarinbaryum durch Salzsäure Anthragalloldimethyläther, $C_{16}H_{12}O_5$ u. a. gefällt wurde. Die Wurzel zeigt auf mit Thonerde oder mit Eisen gebeizter Baumwolle dieselbe Färbekraft, wie der Krapp, wenn man die Ausfärbungen nach dem Seifen vergleicht. Die Farbentöne sind mehr blau, als die mit Krapp erhältlichen, und die Lilas sind so voll und glänzend,

1) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 1157.
2) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 1160.

wie die mit technisch reinem Alizarin erzielten. Auf mit Türkischrothöl gebeiztem Zeug gibt die Chaywurzel ebenfalls blauere Töne, als der Krapp, und die Färbungen sind fast so seifenecht, wie die mit Alizarin erzeugten.

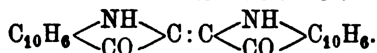
Farbstoffe der Indigoreihe. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 68372) findet, dass sich Methylphenylglycocoll und Aethylphenylglycocoll, welche in bekannter Weise durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Monomethyl- bez. Monoäthylanilin erhalten werden können, unter Zuhülfenahme von rauchender Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Phenylglycocoll mit besonderer Leichtigkeit in Sulfosäuren von Indigofarbstoffen umwandeln lassen. Man trägt das Glycocoll in rauchende Schwefelsäure ein, welche einen Gehalt von 25 bis 70 Proc. an freiem Anhydrid besitzt. Hierbei ist es nöthig, die Temperatur der Reactionsmasse so niedrig zu halten, dass beim Hinzufügen von neuer Substanz keine heftige Reaction eintritt, weil sonst leicht eine Zerstörung der Verbindung eintreten kann. Im Allgemeinen schwankt die günstigste Temperatur je nach der Stärke der angewendeten rauchenden Schwefelsäure von 10 bis 40°, und zwar so, dass bei stärkerer Säure niedrigere Temperatur zu wählen ist. Die Reaction ist beendet, sobald Lösung der Substanz eingetreten ist, und es empfiehlt sich nun, sofort mit dem Abstumpfen des freien Anhydrids zu beginnen, weil sonst leicht tiefer greifende Veränderungen auftreten. Das Abstumpfen des freien Anhydrids kann durch Hinzufügen von Wasser oder durch einen feuchten Luftstrom erfolgen, auch erreicht man den Zweck durch Verdünnen mit 60 bis 90proc. Schwefelsäure. Sobald das überschüssige Anhydrid in Monohydrat umgewandelt ist, beginnt sich die vorher gelblichbraune Lösung an der Luft zu bläuen. Man leitet nun einen Luftstrom in dieselbe ein, wobei sich die vorhandene Leukoverbindung rasch in Farbstoff verwandelt. Hierauf giesst man unter Kühlung in Wasser und salzt den Farbstoff auf übliche Weise, z. B. mittels Kochsalz, aus. Die Oxydation der Leukoverbindung kann auch durch Zusatz von Eisenchlorid oder eines ähnlichen Oxydationsmittels bewirkt werden, jedoch erweist sich der Sauerstoff der Luft als vortheilhafter. — 50 Th. Methylphenylglycocoll werden z. B. in 400 Th. rauchende Schwefelsäure mit 30 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid unter sorgfältigem Rühren und Kühlen eingetragen, wobei die Temperatur 40° nicht überschreiten soll. Sobald Lösung eingetreten ist, leitet man einen feuchten Luftstrom in die kühl gehaltene Masse, bis dieselbe nicht mehr raucht, und setzt nun die Behandlung mit Luft so lange fort, als eine Zunahme der Farbenintensität wahrzunehmen ist. Hierauf giesst man die Flüssigkeit in die etwa zehnfache Menge Wasser unter Kühlung ein, fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus, filtrirt, presst und trocknet [1]).

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 277.

*Elektrolytische Reduction von Indigo* konnte J. *Mullerus*[1]) in der Kälte nicht erreichen. Er versuchte nun zum Theil neutralisirte Indigosulfosäure und eine elektrische Batterie. Nachdem der Strom erst kurze Zeit gewirkt hatte, konnte man schon ein Hellerwerden der Indigolösung bemerken, und nach etwa 2 Stunden war die Indigosulfosäure vollständig reducirt. Diese Leukoindigosulfosäure wurde, wenn man in dieselbe Baumwollgewebe eintauchte, auf demselben an der Luft sehr schön zu Blau oxydirt, welches aber schon durch kaltes Wasser wieder abgewaschen werden konnte. (Darnach wenig Aussicht auf Erfolg.)

*Naphtalin-Indigo* untersuchte H. *Wichelhaus*[2]). — Nach ferneren Angaben Desselben (D. R. P. Nr. 69 636) gibt es zwei isomere, vom Naphtalin sich ableitende Indigoarten, und beide lassen sich in folgender Weise herstellen: 30 Th. wasserfreies Natriumacetat werden mit 10 Th. Chloressigsäure und 15 Th. $\alpha$- oder $\beta$-Naphtylamin allmählich und unter Umrühren auf 175 bis 185° erhitzt. Wenn diese Temperatur erreicht ist, was etwa $^1/_2$ Stunde dauert, setzt man 30 Th. kaustisches Kali oder Natron hinzu und steigert die Temperatur unter fortwährendem Umrühren auf 285 bis 290°, wozu etwa $1^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Wenn Proben der Schmelze beim Auflösen in Wasser grüne Ausscheidungen geben, wird die Feuerung abgestellt. Nach dem Erkalten erscheinen die Schmelzen grün und hinterlassen nach dem Aufnehmen mit Wasser die Hauptmenge der Naphtalinindigos als grüne Pulver. Die Lösungen liefern noch etwas dazu, wenn man Luft hindurchleitet. Von anhaftendem Naphtylamin werden die Farbstoffe durch Behandeln mit Salzsäure befreit. — Umgekehrt erhält man schwach gefärbte, lösliche, wasserstoffreichere Verbindungen aus den Naphtalinindigos, wenn man mit Eisenvitriol und Kali oder mit anderen Reductionsmitteln erwärmt. Bei der ersten Reduction ist 3proc. Kalilauge anzuwenden, und werden 30 Th. Rohfarbstoff mit 10 Th. Eisenvitriol längere Zeit auf 90° erwärmt. Nachdem der Farbstoff durch die erste Reduction und Wiedererzeugung rein geworden ist, geht die Reduction viel leichter vor sich. Zur *Küpe* nimmt man daher schwächere Kalilauge und nur 15 Th. Eisenvitriol auf 10 Th. Farbstoff. — $\alpha$- und $\beta$-Naphtalinindigo sind in Wasser unlösliche, in Anilin, Eisessig, Chloroform und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe etwas lösliche, grüne, jedoch im Farbenton etwas verschiedene Stoffe. Sie sind krystallisirbar, und zwar der $\alpha$-Indigo am leichtesten aus Chloroform, der $\beta$-Indigo am leichtesten aus Anilin und haben beide die Formel:



$$C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{CO}{>}C : C{<}{}^{NH}_{CO}{>}C_{10}H_6.$$

Ihr chemisches Verhalten ist demjenigen des Benzolindigos vollkommen entsprechend. Bei Behandlung mit Schwefelsäure liefern beide

1) Chemztg. 1893 S. 1454.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2548; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 S. 60.

Sulfosäuren, welche ebenso wie die Salze derselben grün sind, und zwar wirkt rauchende Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, gewöhnliche Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen. Die Sulfosäuren eignen sich ebenso wie die Küpen zum Färben, und zwar nehmen sowohl pflanzliche, als thierische Stoffe die Farben aus der Küpe, thierische Stoffe die Sulfosäuren ohne Vermittelung von Beizen an: $\beta$-Naphtalinindigosulfosäure färbt grün, $\alpha$-Naphtalinindigosulfosäure ebenfalls grün, aber bläulicher.

Das Verhalten des Indigos beim Erhitzen mit Alkalien untersuchten K. Heumann und F. Backofen[1]). Darnach bildet sich nicht Indigweiss, sondern Indoxyl.

Cochenillefarbstoff. W. v. Miller und G. Rohde[2]) zeigen, dass ein Carminroth im Sinne von Hlasiwetz und Grobowski nicht existirt, Cochenille enthält Tyrosin. Es wurde dann Bromcarmin, $C_{11}H_5Br_3O_4$, hergestellt und untersucht.

2. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Darstellung von Parafuchsin und Homologen von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 67128). Beim Erhitzen von Anilin oder o-Toluidin mit den für die Fuchsinschmelzen gebräuchlichen Oxydationsmitteln kann eine hohe Ausbeute an Farbstoff erhalten werden, wenn Methylschwefelsäure in der Schmelze zugegen ist. Der Vortheil besteht darin, dass der Methankohlenstoff nicht wie sonst durch Zerstörung complicirter Molecüle geliefert wird, sondern in einem seiner einfachsten Derivate unmittelbar in Reaction tritt. Die Schmelzen verlaufen glatt und fast ohne Bildung von Nebenprodukten. Da parafreies o-Toluidin verwendet werden kann, so gelingt es, das werthvolle Triamidotri-o-tolylcarbinol herzustellen. Als Oxydationsmittel dienen namentlich Arsensäure und Nitrokörper. 150 Kilogrm. o-Toluidin, 300 Kilogrm. Arsensäure (spec. Gewicht 2,0) werden z. B. unter Zusatz von 25 Kilogrm. methylschwefelsaurem Natron unter Rühren nach und nach auf 150° erhitzt. Die Schmelze vollendet sich bei dieser Temperatur in etwa 24 Stunden. Rascher verläuft die Bildung, wenn man die Temperatur allmählich auf 180° steigert. Wasser und etwas o-Toluidin destilliren über und die Schmelze wird grünglänzend und nahezu fest. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert in 1000 Liter Wasser gebracht, das noch vorhandene Toluidin mit Dampf abgetrieben, die Lösung heiss filtrirt und ausgesalzen. Zum Zwecke der Reinigung wird der Farbstoff in 1500 Liter kochendem Wasser gelöst und mit wenig Soda oder Lauge eine kleine Menge eines gelbbraunen Farbstoffes ausgefällt. Aus dem Filtrat wird der reine Farbstoff durch Aussalzen gewonnen. Man erhält ihn in Form grüner stark glänzender Schüppchen.

Nach dem Zusatzpatent 68464 werden im Druckkessel 150 Kilogrm. o-Toluidin, 300 Kilogrm. Arsensäure (spec. Gewicht 2,0), 8 Kilogrm. Methylalkohol 12 Stunden auf 160° erhitzt. Die Schmelze ist in der

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 225.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2647.

Wärme flüssig und wird beim Erkalten halbfest und grünglänzend. Das nicht angegriffene Toluidin wird mit Wasserdampf abgetrieben, der Destillationsrückstand in 2000 Liter Wasser gelöst und mit 500 Kilogrm. Kochsalz das Rohfuchsin ausgesalzen. Man löst von neuem in 2000 Liter kochendem Wasser, setzt zur Reinigung geringe Mengen Soda oder Natronlauge hinzu, filtrirt und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff mit Kochsalz aus. — Im geschlossenen Gefäss werden 150 Kilogrm. salzsaures o-Toluidin, 30 Kilogrm. o-Toluidin, 10 Kilogrm. Eisenfeilspäne, 60 Kilogrm. o-Nitrotoluol, 15 Kilogrm. Methylalkohol zuerst 6 Stunden auf 100°, dann weitere 4 Stunden auf 120° und schliesslich 10 Stunden auf 140° erhitzt. Die Schmelze ist in der Wärme flüssig und grünglänzend. Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Toluidins und Nitrotoluols wird der Farbstoff aus dem Destillationsrückstand mit heissem Wasser ausgezogen. Die Ausfällung und Reinigung geschieht wie oben. — Statt o-Toluidin können Anilin oder Gemenge von Anilin und o-Toluidin verwendet werden. Nimmt man statt Methylalkohol Aethylalkohol, so erhält man ebenfalls beträchtliche Mengen von Fuchsin, die angegebenen Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen geändert, die Temperaturen je nach der Zeitdauer abgeändert werden [1]).

Parafuchsin und dessen Homologe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 70905). Bekanntlich gelingt es ohne Schwierigkeiten, diejenigen Leukobasen der Diamidotriphenylmethan- und Triamidotriphenylmethanreihe, deren Amidogruppen alkylirt sind, zu den entsprechenden Carbinolen (Farbstoffbasen) zu oxydiren, z. B. Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu Malachitgrün, Hexamethyltriamidotriphenylmethan-Hexamethyl zu p-Rosanilin u. s. w. Dagegen ist es bisher noch nicht in befriedigender Weise gelungen, das Triamidotriphenylmethan (Paraleukanilin) und seine drei Homologen: das Triamidodiphenyltolylmethan, das Triamidoditolylphenylmethan und das Triamidotritolylmethan zu den entsprechenden Carbinolen (Rosanilinbasen) zu oxydiren. Wesentlich an der Schwierigkeit der Oxydation dieser Leukobasen scheiterte die technische Benutzung der Fischer'schen Methoden zur Darstellung des Fuchsins. Da die Leukobasen nach bekannten Methoden leicht, in fast theoretischen Ausbeuten, billig darstellbar sind, so hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Oxydationsfrage zu lösen. So hat man versucht, die Acetylverbindungen der Leukobasen zu oxydiren, in der Hoffnung, hierbei die Oxydation auf das Methanwasserstoffatom zu beschränken (Ber. 16. 1303). Die Oxydation soll hierbei glatt verlaufen, das Verfahren ist jedoch zu umständlich und kostspielig. Man hat ferner verschiedene milde wirkende Oxydationsmittel vorgeschlagen: Arsensäure (Annal. 194. 273), trockene Metallhydroxyde (Pat. 19484), endlich gechlorte Chinone, z. B. Chloranil, in alkoholischer Lösung (Pat. 11412). Ernstlich in Betracht kam jedoch keines dieser Verfahren, da entweder die Ausbeuten zu

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 208 u. 437.

schlecht oder die verbrauchten Materialien zu kostspielig sind. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass sich die Leukaniline besonders leicht in Aceton lösen, dass sich diese Lösung ganz bedeutend z. B. mit Kochsalzlösung verdünnen lässt, ohne dass Leukanilin ausfällt, und dass nur in solcher Lösung eine glatte Oxydation der Leukaniline zu Rosanilinen möglich ist. Das Aceton kann ersetzt werden durch ein anderes Lösungsmittel der Leukaniline, welches mit Wasser mischbar ist und welchem die Lösung eines zur Abscheidung des gebildeten Fuchsins dienlichen Salzes zugefügt werden kann, z. B. also durch Methyläthylketon. Es ist damit gelungen, z. B. die Synthese des Parafuchsins, wie sie E. und O. Fischer zuerst ausgeführt haben, auch technisch verwerthbar zu machen. — Ein Rührkessel von etwa 100 Liter Inhalt, dessen Deckel mit einem Helm nebst Kühlvorrichtung zum Abdestilliren des Acetons und mit einer Füllöffnung versehen ist, befindet sich in einem Wasserbad. Das Wasserbad erhält vorerst kaltes Wasser, welches zugleich als Kühlwasser dient. Der Kessel wird beschickt mit 10 Kilogrm. Paraleukanilin (Base, trocken, oder Pressgut von bekanntem Gehalt) und 15 Kilogrm. Aceton. Durch einige Umdrehungen des Rührwerkes wird die Base in Lösung gebracht; unter beständigem Rühren fügt man nun weiter hinzu: 10 bis 12 Kilogrm. verdünnte Essigsäure, 10 Liter Kochsalzlösung, 2 Kilogrm. Kochsalz, und oxydirt nun innerhalb etwa $^1/_2$ Stunde mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd. Man rührt etwa 1 Stunde kalt, dann erwärmt man das Wasserbad auf 60 bis 70°, wobei das Aceton abdestillirt. Im Kessel bleibt Parafuchsin zurück, gemengt mit basischen Mangansalzen und essigsäurehaltiger Kochsalzlösung. Letztere zieht man ab und verwendet sie entweder für neue Operationen oder zur Wiedergewinnung der Essigsäure. Der Farbstoff wird durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht, aus den vereinigten Filtraten mit Kochsalz in reiner Form gefällt, filtrirt und getrocknet. Das Verfahren liefert, mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt, nahezu theoretische Ausbeuten. — Das gleiche Verfahren verwendet man bei der Oxydation der drei Homologen des Paraleukanilins zu den entsprechenden Farbstoffen.

Nach dem Zusatzpat. 72 032 kann man das Aceton ersetzen durch Methyl- oder Aethylalkohol. Der Kessel wird beschickt mit: 10 Kilogrm. Leukanilinbase, 15 Kilogrm. Alkohol, 6 Kilogrm. Kochsalz und 8 bis 10 Kilogrm. verdünnter Essigsäure; nun wird unter Rückflusskühlung auf 60 bis 70° erwärmt und innerhalb 1 Stunde mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd (Braunstein oder Weldonschlamm) unter raschem Rühren oxydirt. Nach beendeter Oxydation wird bei abwärts gerichtetem Kühler der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie beschrieben [1]).

Farbstoffe der Rosanilinreihe durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzophenon mit Benzyl-α-naph-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 549 u. 718.

tylamin der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 69863). 11 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon und 10 Kilogrm. Benzyl-α-naphtylamin werden innig gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Umrühren mit 7,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Masse Bronzeglanz anzunehmen und zeigt Neigung, fest zu werden; man erwärmt nun allmählich auf 110° und hält kurze Zeit auf dieser Temperatur. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und mit 300 Kilogrm. warmer 10proc. Salzsäure digerirt. Die filtrirte salzsaure Lösung wird in 2400 Liter Wasser eingegossen, wobei sich das salzsaure Salz des Farbstoffes abscheidet. Dasselbe wird, nachdem es abfiltrirt und ausgewaschen worden ist, in heissem Wasser gelöst, ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. In analoger Weise erhält man den Farbstoff aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und Benzyl-α-naphtylamin.

Parafuchsin. Nach Versuchen von A. Miolati[1]) ist die von Rosenstiehl aufgestellte Formel unrichtig.

Triphenyl-p-rosanilin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 67013). 10 Kilogrm. Diphenyldiamidodiphenylmethan, 50 Kilogrm. salzsaures Diphenylamin, 20 Kilogrm. Diphenylamin, 5 Kilogrm. o-Nitrotoluol, 3 Kilogrm. Eisenchlorür (Eisenfeile) werden 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die Schmelze wird mit Sprit heiss aufgenommen und filtrirt. Aus dem Filtrat fällt beim Erkalten das salzsaure Triphenyl-p-rosanilin in krystallinischen Massen aus. Dasselbe wird abfiltrirt und getrocknet. (Vgl. J. 1892. 486.)

Farbstoffe der Rosanilinreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 66712). 47,1 Kilogrm. der reinen, aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Phenyl-α-naphtylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure erhaltenen Leukobase werden in 200 Kilogrm. 50proc. Essigsäure unter Zusatz von 40 Kilogrm. Salzsäure (1,18 spec. Gew.) und 400 Liter Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird in der Kälte unter Umrühren mit 69 Liter einer 10proc. Natriumnitritlösung versetzt und die nun quantitativ entstandene Nitrosaminverbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit 79,3 Kilogrm. einer 30proc. Bleisuperoxydpaste oxydirt. Nachdem das Blei aus der tiefgrün gefärbten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure von 10 Kilogrm. $H_2SO_4$-Gehalt entfernt worden ist, werden etwa 500 Liter einer 6proc. wässerigen Lösung von Schwefligsäure zugesetzt. Die erhaltene Mischung lässt man hierauf in das gleiche Vol. starker Salzsäure unter Umrühren einfliessen, wobei die Abspaltung der Nitrosogruppe unter Stickoxydentwickelung stattfindet. Wenn nach mehrstündigem Stehen die Farbstofflösung keine Aenderung der Farbennüance mehr zeigt, wird dieselbe in heisses Wasser gegossen und zur Abstumpfung der Mineralsäure mit Alkalien oder mit Natriumacetat versetzt. Dabei scheidet sich der Farb-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1788.

sehr befriedigender Ausbeute in krystallinischer Form ab. Durch
iges Umlösen erhält man denselben ganz rein [1]).

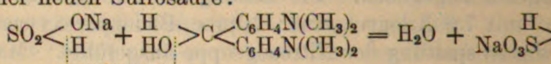
lfosäuren von Farbstoffen der Rosanilinreihe der-
'arbenfabriken (D. R. P. Nr. 67232). 4,9 Kilogrm. der
aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzyl-α-naphtylamin
en Leukobase werden fein gepulvert und unter gutem Rühren
len in 25 Kilogrm. 25proc. rauchende Schwefelsäure portions-
ngetragen. Nach erfolgter Lösung lässt man zur vollständigen
; noch kurze Zeit stehen, giesst dann auf Eis und stellt auf be-
Veise das Kalksalz der Sulfosäure dar. Die wässerige Lösung
salzes wird nun bis auf etwa 50 Liter bei Wasserbadtemperatur
t und mit 30 Kilogrm. 50proc. Essigsäure und 5 Kilogrm. Salz-
n 1,18 spec. Gew.) versetzt. Um die Sulfosäure zu nitrosiren,
dann in der Kälte 6,9 Liter einer 10proc. Natriumnitritlösung
nrühren langsam zugegeben. Die Lösung der Nitrosaminver-
wird hierauf mit 7,9 Kilogrm. einer 30proc. Bleisuperoxypaste
und sofort die Abspaltung der Nitrosogruppe ausgeführt. Man
liesem Zweck zur Mischung 30 Liter 6proc. wässerige Schweflig-
d lässt sodann unter lebhaftem Rühren etwa 20 Kilogrm. Schwefel-
n 60° B. einfliessen. Nachdem einige Zeit bei Wasserbadtempera-
rmt ist, wird, falls eine Probe keine Aenderung der Farbennüance
igt, mit Natronlauge neutralisirt, die blaugefärbte Lösung des
lzes vom Bleisulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat der Farbstoff
zen. Derselbe stellt so ein braunes Pulver dar und ist leicht
n Wasser löslich. Einen Farbstoff mit denselben Eigenschaften
an auch durch Sulfiren des Tetraäthyldiamidodiphenylbenzyl-α-
phtylmethans, Nitrosiren der Sulfosäure, Oxydation der Nitros-
bindung und Abspalten der Nitrosogruppe. An Stelle der
gsäure können in dem obigen Beispiel auch andere ähnlich
e Stoffe verwendet werden, z. B. Alkalien, gelinde Reductions-
der aromatische Basen (Anilin, Toluidin u. dgl.). Die gleichen
ren erhält man auch durch Sulfiren der nach obigem Hauptpat.
nen basischen Farbstoffe.

lfosäuren des Methylbenzyl-Aethylbenzyl- und
zylanilins derselben Farbenfabriken (D.R.P.Nr. 69777).
grm. Aethylbenzylanilin werden unter guter äusserer Kühlung in
grm. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt ein-
. Nach vollzogener Lösung fügt man noch 25 Kilogrm. rauchende
lsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt hinzu und erhitzt so lange
, bis die Disulfosäure gebildet ist. Man erkennt die Vollendung
ction daran, dass eine herausgenommene Probe, mit Soda theil-
eutralisirt, sich durch Sulfat nicht mehr aussalzen lässt. Durch
sen der Schmelze in Wasser, Versetzen mit Kalk bis zur Neu-
on, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Gyps und Eindampfen der

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 215 u. 492.

Lösung erhält man das Kalksalz der neuen Säure. Da
sehr leicht löslich, so dass sich seine Lösung bis
dampfen lässt. Der erhaltene Syrup erstarrt erst na
zum festen Salz. Beim Neutralisiren des Sulfirungsg
Abfiltriren vom schwefelsauren Baryt und Eindampfe
Lösung gelangt man zum Barytsalz, welches ebenfall
leicht löslich ist [1]).

Sulfosäuren der Tetraalkyldiamid
thane sollen nach Angabe derselben Farbenfa
Nr. 67 434) zur Herstellung von Triphenylmethan
Kocht man Tetramethyl- (äthyl-) diamidobenzhydrol
etwa zehnfachen Menge 30proc. Bisulfitlösung am
findet allmählich vollständige Lösung des Hydrols sta
erfolgt beim Erkalten die krystallinische Abscheidu
einer neuen Sulfosäure:



$$SO_2<{ONa \atop H} + {H \atop HO}>C<{C_6H_4N(CH_3)_2 \atop C_6H_4N(CH_3)_2} = H_2O + {H \atop NaO_3S}>$$

Triphenylmethanfarbstoffe derselben F
(D. R. P. Nr. 67 429). Setzt man an Stelle der im
verwendeten m- und p-Kresotinsäuren die o-Kresoti
ein Farbstoff, welcher Wolle lebhaft rothviolett un
und sich zum Zeugdruck vorzüglich eignet.

Alkylsubstituirte alkaliechte Farbst
der Triphenylmethanreihe derselben Farbe
Nr. 68 291 und 68 865). 27 Kilogrm. Tetramethy
werden in 135 Kilogrm. 10proc. Schwefelsäure ge
Lösung von 20 Kilogrm. Dimethylanilin-m-sulfosäu
Wasser versetzt; dann wird so lange bei Wasserba
bis alles Hydrol verschwunden ist, und zuletzt mi
Beim Erkalten scheidet sich das in silberglänzenden
sirende Natriumsalz der gebildeten Leukosulfosäure
stellt die Monosulfosäure des Hexamethylparaleuka
Oxydation derselben löst man sie in 200 Kilogrm.
und versetzt mit 48 Kilogrm. 50proc. Bleisuperoxydp
Rühren. Nach einigen Minuten ist die Farbstoffbildun
Zusatz von 20 Kilogrm. Schwefelsäure (66° B.), Abfilt
Blei und Eindampfen der Lösung erhält man den F
besitzt basische und saure Eigenschaften. Er färbt
weniger gut im sauren Bade und tannirte Baumwo
und ist durch hervorragende Echtheit gegen Alkalie
Oder 17 Kilogrm. m-Sulfanilsäure werden mit 30 Kil
und 10 Kilogrm. Natron, welche in 100 Kilogrm. Wa
so lange am Rückflusskühler gekocht, bis alles Benzyl
den ist. Danach werden durch einen Dampfstrom die

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 206 u. 482.

des Chlorbenzyls als Nebenprodukte auftretende Oele entfernt. Die entstandene Dibenzyl-m-sulfanilsäure wird durch vorsichtiges Neutralisiren der Lösung vollkommen gefällt, alsdann ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Sie stellt so ein weisses Pulver dar, das in Alkalien ziemlich leicht, in verdünnten Mineralsäuren jedoch schwer löslich ist. — Zur Condensation der Dibenzyl-m-sulfanilsäure mit Hydrolen werden 35 Kilogrm. Dibenzyl-m-sulfanilsäure zu einer Lösung von 27 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 270 Kilogrm. 75proc. Essigsäure gegeben und so lange auf Wasserbadtemperatur erhitzt, bis alles Hydrol verschwunden ist. Man giesst dann in Wasser und neutralisirt mit Soda. Hierbei fällt die Leukosäure als graublauer Niederschlag aus. Dieser wird gewaschen und getrocknet. Bei Verwendung von Tetraäthyldiamidobenzhydrol an Stelle des Methylderivates in vorstehendem Beispiele erhält man die entsprechende Aethylverbindung. — Zur Sulfirung der Leukosäuren werden in etwa die fünffache Menge rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt in der Kälte eingetragen. Nach längerem Stehen wird gekalkt, vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit Soda versetzt, bis aller Kalk ausgefallen ist, filtrirt und das Filtrat eingeengt. Die erhaltene Lösung des Natronsalzes der betreffenden Leukosäure kann direct der Oxydation unterworfen werden. Die Natronsalze der Säuren selbst stellen in Wasser und verdünnten Mineralsäuren leicht lösliche Pulver dar. 6 Kilogrm. der durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit der Dibenzyl-m-sulfanilsäure erhaltenen Leukoverbindung werden in 30 Kilogrm. 75proc. Essigsäure gelöst und bei 30° mit 8 Kilogrm. 30proc. Bleisuperoxydpaste oxydirt. Alsdann wird das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt, vom Bleisulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser der Farbstoff durch Kochsalzlösung ausgefällt. In analoger Weise wird die aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Dibenzyl-m-sulfanilsäure erhaltene Leukoverbindung oxydirt. Beide so dargestellten Farbstoffe sind nur in Gegenwart von viel Essigsäure in Wasser löslich und färben Wolle und Baumwolle im sauren Bade in alkaliechten violettblauen Tönen an.

Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 69 654). Sulfosäuren gewisser tertiärer Amine, namentlich die Alkylbenzylanilinmonosulfosäuren und die Dibenzylanilindisulfosäure, welche die Sulfogruppen im Benzylrest enthalten, liefern bei der Condensation mit alkylsubstituirten Amidobenzhydrolen und darauf folgender Oxydation Säurefarbstoffe, welche Wolle in saurem Bade violett anfärben und zeichnen sich durch ihre grosse Ergiebigkeit und ihr gutes Egalisirungsvermögen vor den bisher bekannten Säureviolетts aus. Diese vorzüglichen Eigenschaften kommen namentlich den aus der Dibenzylanilindisulfosäure darstellbaren Farbstoffen zu. Die Condensation der Hydrole mit der Dibenzylanilindisulfosäure gelingt leichter als die mit den tertiären Aminen selbst und wird unter Anwendung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in

wässeriger Lösung bewerkstelligt. Die Oxydation der gebildeten Leukosäuren erfolgt am besten in essigsaurer Lösung mittels Bleisuperoxyd. Man löst 27 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 400 Kilogrm. 5proc. Schwefelsäure, fügt 47,7 Kilogrm. trockenes dibenzylanilindisulfosaures Natrium zu und erhitzt so lange bei Wasserbadtemperatur, bis kein Hydrol mehr nachzuweisen ist. Alsdann neutralisirt man die freie Schwefelsäure mit Soda und salzt die entstandene Leukosäure mit Sulfat aus. Man löst dieselbe in 200 Kilogrm. 50proc. Essigsäure und fügt unter Umrühren 48 Kilogrm. 50proc. Bleisuperoxydpaste hinzu. Nach kurzer Zeit ist die Oxydation beendet. Das Blei wird durch Schwefelsäure als Bleisulfat gefällt, die Farbstofflösung davon abfiltrirt und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Er färbt Wolle im sauren Bade kräftig violett in der Nüance von Methylviolett. Der aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Dibenzylanilindisulfosäure gewonnene Farbstoff unterscheidet sich kaum von dem entsprechenden Methylderivat [1]).

Basische Farbstoffe der Triphenylmethanreihe erhält die Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 71 370). Die Darstellung des symmetrischen Dimethyldiamido-o-ditolyldichlorphenylmethans kann so ausgeführt werden, dass 60 Th. reines Monomethyl-o-toluidin mit 44 Th. Dichlorbenzaldehyd, 60 Th. Alkohol und 25 Th. Schwefelsäure in einem mit Rührer versehenen und ausgebleiten Kessel während 24 Stunden im Wasserbade erwärmt werden. Man übersättigt hierauf mit Natronlauge, treibt die etwa unangegriffenen Oele mit Wasserdampf ab und kocht die zurückbleibende Leukobase wiederholt mit Wasser aus. In analoger Weise erhält man das symmetrische Diäthyldiamido-o-ditolyldichlorphenylmethan, wenn man statt Monomethyl-o-toluidin die entsprechende Menge Monoäthyl-o-toluidin anwendet. An Stelle der Schwefelsäure kann zur Condensation Salzsäure oder Chlorzink verwendet werden. Zur Ueberführung der Leukobasen in die Farbstoffe werden dieselben in verdünnten Mineralsäuren gelöst und mit geeigneten Oxydationsmitteln, z. B. mit Superoxyden, oxydirt. Es werden z. B. 30 Th. symmetrisches Dimethyldiamido-o-ditolyldichlorphenylmethan in 40 Th. Salzsäure und 1500 Th. Wasser gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge in Wasser aufgeschlemmtes Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd zugefügt. Man fällt das Blei mit Glaubersalz aus, erwärmt auf 80°, filtrirt und schlägt den Farbstoff aus dem Filtrat als Chlorzinkdoppelsalz nieder. Dasselbe bildet ein kupferglänzendes, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser lösliches Pulver. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blau. Ein ähnlicher Farbstoff wird nach obigem Verfahren aus symmetrischem Diäthyldiamido-o-ditolyldichlorphenylmethan erhalten.

Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 68 583).

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 438, 469 u. 548.

In die wässerige Lösung des m-Oxybenzaldehyds (1 Mol.) wird die berechnete Menge (3 Mol.) Brom unter kräftigem Rühren eingetragen. Der dabei sich ausscheidende Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet bei 118° schmelzende glänzende Nadeln, die sich bei höherer Temperatur unter starker Bromwasserstoffentwickelung zersetzen. An alkoholische Kalilauge gibt der Aldehyd 1 At. Brom ab. Er löst sich in Bisulfitlösung und unter Kohlensäureentwickelung in Sodalösung. Seine Lösung in Soda ist tief gelb gefärbt, aus ihr scheidet sich beim Eindampfen eine tief gelb gefärbte Natriumverbindung ab. In der neutralen Lösung der letzteren entstehen durch Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbaryum gelb gefärbte Niederschläge. Der neue Aldehyd soll zur Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen dienen.

Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70537). Man löst 50 Kilogrm. m-Nitrobenzaldehyd in 300 Kilogrm. conc. Salzsäure und 225 Kilogrm. Zinnchlorür (kryst.). Bei 40° etwa beginnt die Reduction; man kühlt etwas in Eis, da sich die Lösung stark erwärmt. Beendet ist die Reaction, wenn kein Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid mehr nachgewiesen werden kann. Man erreicht dies durch Aufkochen. Man verdünnt mit wenig Wasser, kühlt unter 0° ab und lässt eine Lösung von 23 Kilogrm. Natriumnitrit in 150 Kilogrm. Wasser zufliessen. Die Diazoflüssigkeit wird langsam unter gutem Schütteln zu einer auf etwa 90° erwärmten Kupfercyanürcyankaliumlösung gegossen. Letztere wird durch Auflösen von 100 Kilogrm. Kupfersulfat (kryst.) in 600 Kilogrm. Wasser dargestellt, unter Zugabe von 112 Kilogrm. Cyankalium (96proc.) zu der erhitzten Lösung. Der gebildete Cyanaldehyd wird unmittelbar mit einem kräftigen Dampfstrom abdestillirt und setzt sich in der Vorlage als schweres Oel zu Boden. Dasselbe wird mit Aether extrahirt, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und fractionirt (Siedepunkt 210°). — 4 Kilogrm. m-Cyanbenzaldehyd werden mit 7,5 Kilogrm. Dimethylanilin und 6 Kilogrm. festem Chlorzink so lange unter Umrühren erhitzt, bis der Geruch nach Cyanaldehyd verschwunden ist. Wird die Masse zu steif, so kann man zur Verdünnung etwas Wasser zugeben. Nach beendigter Reaction treibt man mit einem kräftigen Dampfstrom das überschüssige Dimethylanilin ab und trennt die zurückbleibende Leukobase von der überstehenden Chlorzinklösung. Die Base erstarrt bald und wird in ziemlich viel heissem Alkohol gelöst. Sie krystallisirt in schönen, sternförmig gruppirten, gelblich gefärbten Krystallen aus. — Zur Oxydation wird die Base in 100 Th. Salzsäure, die auf ein Molecül Base genau 4 Mol. Salzsäure enthält, gelöst und unter gutem Schütteln die berechnete Menge in Wasser fein vertheiltes Bleisuperoxyd (in diesem Falle 6,4 Kilogrm. einer 50proc. Paste) zugegeben. Man filtrirt, erhitzt zum Sieden und gibt 3,6 Kilogrm. (2 Mol.) Chlorzink und so viel heisse conc. Kochsalzlösung, bis die Lösung nur noch schwach

gefärbt auf Filtrirpapier ausläuft. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in schönen Blättchen mit starkem Metallglanz ab. Zur völligen Reinigung kann er nochmals in wenig heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit Kochsalz ausgefällt werden. Der Farbstoff löst sich leicht in heissem Wasser mit grüner Farbe und zieht auf die Faser mit derselben Nüance auf, wie die aus gechlorten Benzaldehyden gewonnenen analogen Triphenylmethanfarbstoffe [1]).

Diäthoxydiamidodiphenylmethan derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70402). Zu 27,4 Th. o-Phenetidin und 8 Th. Formaldehyd (40proc.) werden 25 Th. concentrirte Salzsäure bez. Schwefelsäure, welche mit Wasser auf 100 Th. verdünnt wird, hinzugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Giesst man nun das mit Wasser verdünnte Reactionsprodukt in eine mit Eis gekühlte verdünnte Ammoniak- oder Natriumacetatlösung, so scheidet sich ein dickes Oel (Diamidodiäthoxydiphenylmethan) ab, welches in Alkohol, Aether, Benzol ziemlich leicht löslich ist und bei längerem Stehen fest wird (Zus. d. Pat. 53937).

Zur Herstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 72490) werden in 200 Th. concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung und gutem Umrühren zunächst 56 Th. (2 Mol.) o-Nitrophenol und dann allmählich 15 Th. Formaldehyd (40proc. wässerige Lösung) eingetragen. Nach längerem Digeriren unter Erwärmen bis auf 50° wird die Reactionsmasse in Wasser gegossen, allenfalls unverändertes o-Nitrophenol mit Wasserdämpfen übergetrieben und der zurückbleibende feste gelbe Körper abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der erhaltene Körper ist in heissem absoluten Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther, Methylalkohol und Aceton fast unlöslich; ziemlich löslich in Xylol, Amylalkohol, leicht löslich in Aetzalkalien. Der Körper schmilzt bei ungefähr 200° unter Zersetzung. Aus Xylol krystallisirt, gab er auf die Formel: $C_{13}H_{10}N_2O_6$ stimmende Zahlen. — Die Diphenylmethanabkömmlinge sollen zur Darstellung von Triphenyl- und Diphenylmethanfarbstoffen dienen.

Zur Herstellung von Amidoditolylamin werden nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 69250) 50 Th. p-Hydrazotoluol, mit 500 Th. Sprit angeschlämmt, unter Abkühlung und Schütteln langsam mit einer Lösung von 60 Th. Zinnsalz in 150 Th. 25proc. Salzsäure versetzt. Nach mehrstündiger Einwirkung wird die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und dann mit Natronlauge unter Abkühlung übersättigt. Dadurch wird die Base in farblosen Blättchen gefällt, während das Zinn durch die überschüssige Natronlauge wieder gelöst wird. Man filtrirt und krystallisirt das so erhaltene o-Amidoditolylamin aus Alkohol um. Die freie Base schmilzt bei 109°, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Schwarzvioletten basischen Farbstoff erhält die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 68875)

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 306, 547 u. 548.

aus p-Phenylendiamin und Chinondichlorimid. Zu einer auf 50° vorgewärmten Lösung von 9 Kilogrm. p-Phenylendiamin in 90 Kilogrm. Alkohol werden unter stetem Umrühren portionsweise 7 Kilogrm. Chinondichlordiimid gegeben, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur des Gemisches 60° nicht überschreitet. Nach beendetem Eintragen steigert man die Temperatur auf 80°, erhält $^1/_4$ Stunde lang auf dieser Höhe, lässt dann erkalten und filtrirt den krystallinisch abgeschiedenen Farbstoff ab, der gepresst und getrocknet wird. Der auf diese Weise dargestellte Farbstoff ist das salzsaure Salz einer Base. Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle schwarzviolett und zeichnet sich durch grosse Lichtechtheit aus [1]).

Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 69 948). 27 Th. Tetramethyldiamidobenzhydrol werden mit einer Auflösung von schwefliger Säure (13 Th. $SO_2$ enthaltend) auf dem Wasserbad digerirt; zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Aus der entstandenen Flüssigkeit kann man durch Eindampfen die freie Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfosäure oder durch Neutralisiren mit Alkali und Aussalzen die Alkalisalze dieser Säure gewinnen. — In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung von Tetraäthyldiamidodiphenylmethansulfosäure und ihrer Salze. (Vgl. Pat. 67 434.)

Triphenylmethanfarbstoffe erhält Heumann (D. R. P. Nr. 66 511) mit Tetrachlorkohlenstoff. Zu 150 Kilogrm., in einem mit Rückflusskühler versehenen Rührkessel befindlichen, Methyldiphenylamin setzt man unter Rühren 75 Kilogrm. gepulvertes Aluminiumchlorid, erwärmt dann auf 70° und lässt innerhalb 2 Stunden 70 Kilogrm. Tetrachlorkohlenstoff zufliessen. Nach weiterem 6stündigen Rühren bei einer Temperatur von 90 bis 100° ist die Farbstoffbildung beendigt. Die kupferglänzende Schmelze wird nun zur Entfernung des Chloraluminiums mehrmals mit Wasser ausgekocht und dann mit Toluol oder Xylol, welches unverbrauchtes Methyldiphenylamin aufnimmt, behandelt. Der Farbstoff bleibt als leicht zerreibliche metallglänzende Masse zurück. Derselbe kann auf bekannter Weise mittels rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Sulfosäure übergeführt werden. — Zur Darstellung von Aethylviolett werden 180 Kilogrm. Diäthylanilin, 25 Kilogrm. Chloraluminium, 32 Kilogrm. Tetrachlorkohlenstoff im Rührkessel mit Rückflusskühlung 4 Stunden auf 70 bis 80° und weitere 6 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Die Schmelze wird dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das unverbrauchte Diäthylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Den Rückstand löst man in der zur Neutralisation nöthigen Menge Salzsäure und heissem Wasser, filtrirt, fällt den Farbstoff mit Kochsalz und trocknet ihn nach Entfernung der Mutterlauge. Die Schmelze kann auch in der Weise aufgearbeitet werden, dass man dieselbe in heissem Wasser löst, etwa vorhandenes freies Diäthylanilin mit

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 548.

Wasserdampf abtreibt und die Lösung dann mit Kochsalz versetzt. Die von dem ausgeschiedenen Farbstoff abgetrennte Mutterlauge wird, um das unverbrauchte Diäthylanilin zurückzugewinnen, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Diäthylanilin durch die äquivalente Menge Dimethylanilin und verfährt im Uebrigen wie oben beschrieben, so erhält man Krystallviolett.

Diamidodiphenylmethanbasen der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 68 665). In einem mit Rückflusskühler versehenen emaillirten Gefäss werden 50 Kilogrm. Benzylchlorid und 50 Kilogrm. Tetramethyldiamidodiphenylmethan so lange zum schwachen Sieden erhitzt, bis ein Gewichtsverlust von etwa 20 Kilogrm. eingetreten ist. Nach 6stündiger ruhiger Gasentwickelung ist die Umsetzung vollständig. Das Reactionsgemisch wird noch warm ausgeschöpft und mit Wasserdampf das überschüssige Benzylchlorid abgetrieben. Das Dimethyldibenzyldiamidodiphenylmethan ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin [1]).

Blaue basische Farbstoffe von A. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 68 557). 3,5 Kilogrm. Chinondichlorimid werden mit 4 Kilogrm. Diäthyl-m-amidophenol und 50 Liter Spiritus gelinde am Rückflusskühler erwärmt. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man mit etwa 300 Liter Wasser, kocht, destillirt den Spiritus ab, fällt nach dem Erkalten den Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink aus und reinigt ihn durch Umlösen. — 6,5 Kilogrm. Diäthyl-m-amidophenol, 7,5 Kilogrm. salzsaures Nitrosodimethylanilin und 50 Kilogrm. Glycerin werden auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Nitrosodimethylanilins erwärmt und die Masse hierauf mit etwa 700 Liter Wasser gut ausgekocht. Die schwächer basischen Bestandtheile bleiben dabei grösstentheils ungelöst zurück, und die Lösung zeigt eine intensiv blaue Farbe. Man filtrirt kalt, fällt den Farbstoff mittels Kochsalz und Chlorzink und reinigt ihn durch Umlösen und Wiederausfällen. (Zusatzpat. 62 367.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 68 558 lassen sich statt der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auch solche secundärer Amine verwenden. Als solche kommen in Betracht: p-Nitrosomethylanilin, p-Nitrosoäthylanilin, p-Nitrosomethyl-o-toluidin, p-Nitrosoäthyl-o-toluidin, p-Nitrosodiphenylamin, p-Nitrosobenzylanilin. 15 Kilogrm. Dimethyl-m-amidokresol werden mit 20 Kilogrm. salzsaurem p-Nitrosoäthylanilin und 50 Liter Sprit unter Rückfluss bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erwärmt. Man verdünnt hierauf mit etwa 600 Liter heissem Wasser, setzt 30 Kilogrm. Natriumacetat zu, rührt einige Zeit, filtrirt nach dem Erkalten und salzt den Farbstoff aus dem Filtrat mittels Chlorzink aus. Die Farbstoffe lösen sich in Wasser und Spiritus mit blauer Farbe auf; aus der wässerigen Lösung fällt Lauge einen rothen Niederschlag, der sich in Aether mit gelber bis rother Farbe löst. Die Schwefel-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 278.

sung ist grün bis bläulichgrün gefärbt; beim Verdünnen mit schlägt die Farbe in roth bis violettroth um.

ach dem ferneren Zusatzpat. 69 820 erhält man dieselben Farb- uch, wenn man statt der Nitrosokörper oder Chlorimide deren onsprodukte, z. B. p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Amido- lanilin, verwendet und dieselben zusammen mit den betreffenden henolen oxydirt. Als Oxydationsmittel kann Bichromat, Braun- id Essigsäure oder Eisenchlorid, besonders letzteres, Verwendung 3 Kilogrm. Dimethyl-m-amidokresol werden mit 2,2 Kilogrm. lendiamin (oder der entsprechenden Menge eines Salzes dieser nd 10 Kilogrm. Natriumacetat in 150 Liter Wasser und 15 Liter ure von 50 Proc. gelöst. Die in schwachem Kochen erhaltene keit wird alsdann durch allmählichen Zusatz von 70 Liter einer loridlösung von 15 Proc. oxydirt, noch einige Zeit gekocht und ltrirt. Aus dem Filtrat fällt man den blauen Farbstoff mit Koch- d Chlorzink aus und reinigt ihn durch Umlösen und Wieder- n [1]).

aumwollfarbstoffe von L. Durand, Huguenin & Cp. . Nr. 68 920). Ersetzt man in dem Verfahren des Pat. Nr. 66 737 idin durch Benzidin oder einen Diamidodiphenoläther, wie z. B. lin, so erhält man ebenfalls neue Condensationsprodukte, die sich stellung von substantiven Baumwollfarbstoffen ver- lassen. Zur Darstellung des Condensationsproduktes aus Benzidin rmaldehyd werden z. B. 18,4 Kilogrm. Benzidin und 22 Kilogrm. salzsaures Benzidin mit so viel Alkohol angerührt, dass ein dicker tsteht und hierauf mit 7,5 Kilogrm. 40proc. Formaldehydlösung . Die Masse wird hierauf 12 Stunden sich selbst überlassen, dieselbe erhärtet und eine hellgelbe Farbe annimmt; nach Ver- eser Zeit erhitzt man 12 Stunden lang auf 100° oder darüber. melze stellt eine zähe, harzartige, grüngelbe Masse dar, die nach kalten hart und spröde wird. Das Reactionsprodukt behandelt it etwas mehr als der theoretischen Menge verdünnter heisser elsäure; die neue Base geht dabei vollständig in Lösung, während Reaction entgangene Benzidin als schwerlösliches schwefelsaures rch Filtration getrennt wird.

arbstoffe aus der Malachitgrünreihe der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 66 791). Zu sen, welche durch Sulfuriren in echte Säurefarbstoffe übergeführt , zählen auch die in dem Pat. 63 026 beschriebenen Dinitro- ienyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole. Die Ueber- g derselben in Säurefarbstoffe geschieht ganz nach dem im at. 48 523 beschriebenen Verfahren, indem die Leukobase nach I t und die Leukosulfosäure nach II oxydirt wird, oder durch Sul- des entsprechenden Carbinols nach III. — 50 Kilogrm. Dinitro-

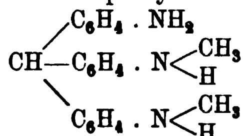
[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 490 u. 492.

monophenyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 300 Kilogrm. Monohydrat gelöst. Die entstandene Lösung wird kurze Zeit auf 50 bis 60° erwärmt oder etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis die Ammoniakprobe anzeigt, dass alle Base in Sulfosäure umgewandelt ist. Alsdann lässt man die Reactionsmasse in kaltes Wasser einlaufen. Die Sulfosäure scheidet sich zum grossen Theil als gelbes Krystallpulver aus und der Rest krystallisirt beim Stehen nahezu vollständig aus. Dieselbe wird abfiltrirt, in Soda gelöst und das Natronsalz mit Kochsalzlösung ausgesalzen. Die Oxydation der Leukosulfosäure geschieht nach den Angaben des Hauptpatentes. Die neuen Farbstoffe lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung aussalzen und bilden kupferfarbene, glänzende Krystallpulver.

Säurefarbstoff der Malachitgrünreihe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 69 199). Durch Einwirkung von m-Oxybenzaldehyd auf Aethylbenzylanilinsulfosäure in Gegenwart von Chlorzink entsteht eine Disulfosäure des Diäthyldibenzyldiamido-m-oxytriphenylmethans. Diese lässt sich leicht in eine Tetrasulfosäure überführen, welche bei der Oxydation einen alkaliechten blaugrünen Säurefarbstoff liefert. Derselbe Farbstoff wird auch in der Weise gewonnen, dass man m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethandisulfosäure durch Oxydation in m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoldisulfosäure verwandelt und letztere durch weitere Sulfonirung in den blaugrünen alkaliechten Säurefarbstoff überführt. — 24 Kilogrm. m-Oxybenzaldehyd, 116 Kilogrm. Aethylbenzylanilinsulfosäure, 120 Kilogrm. Chlorzinklösung (1 : 1) (sogen. Zinksäure) werden 2 Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Zur Entfernung des Chlorzinks wird mehrere Male mit Wasser ausgekocht, wobei sich die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure als eine zähe Masse abscheidet, welche beim Erkalten fest wird und sich dann leicht pulvern lässt. Dieselbe wird bei 30° getrocknet. 50 Kilogrm. der so erhaltenen m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethandisulfosäure werden in 250 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. $SO_3$ unter gutem Umrühren eingetragen. Die Lösung wird einige Stunden auf 70° erwärmt, dann auf Eis gegossen und in bekannter Weise auf das Kalksalz verarbeitet. Zur Oxydation der m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethantetrasulfosäure werden 46 Kilogrm. Kalksalz der Sulfosäure in Wasser gelöst, dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzt, vom abgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und die blaue Farbstofflösung zur Trockene verdampft. Zur Sulfonirung dieses grünen Farbstoffes werden 5 Kilogrm. m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylcarbinolsulfosäure in 30 Kilogrm. Schwefelsäuremonohydrat gelöst, dann auf 50 bis 60° so lange erwärmt, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird. Das Reactionsprodukt wird darauf in oben angegebener Weise auf Kalksalz verarbeitet.

Zur Darstellung blauer Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe verfahren dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 71 156) nach den Angaben des Hauptpatentes (46 384) mit dem Unterschied,

dass an Stelle der dort genannten tertiären aromatischen Basen die secundären, Monomethylanilin und Monoäthylanilin, verwendet werden, bezw. m-Amidodimethyldiamidotriphenylmethan:



und die entsprechende Diäthylverbindung als Ausgangsmaterial dienen. Die neuen Farbstoffe sind kupferfarbene Pulver von metallischem Glanz. In Wasser lösen sich dieselben mit indigoblauer Farbe, und färben Wolle und Seide in saurem Bade echt und sehr gleichmässig indigblau.

*Acridinfarbstoffe.* Zur Herstellung eines Orangefarbstoffes werden nach A. Leonhardt & Cp. (D.R.P. Nr. 67 609 und 70 935) 5 Kilogrm. Tetraäthyltetraamidodiphenylmethan (darstellbar durch Ueberführung von Tetraäthyldiamidodiphenylmethan in die Binitroverbindung, Reduction der letzteren mit Zinkstaub und Schwefelsäure und Ausfällen der Amidobase mit überschüssiger Natronlauge) mit etwa 25 Kilogrm. Salzsäure von 12 Proc. in einem Autoclaven auf 140° mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Gefässinhalt in Wasser, oder unter Zusatz von Säure, gelöst und das Filtrat kalt mit Eisenchloridlösung oxydirt. Der entstandene Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorzink ausgefällt (Zusatzpat. 59 179). — Eine Lösung von Dimethyltetramidodi-o-tolylmethan in 50 Th. einer 10proc. Schwefelsäure wird in offenen Gefässen eingedampft und die Flüssigkeit schliesslich noch einige Zeit auf 130° erhitzt. Die Masse färbt sich beim Eindampfen stark orange. Man verdünnt hierauf mit Wasser und fällt den Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz aus. Oder eine Lösung von Diäthyltetramidodi-o-tolylmethan in 10 Th. einer 8proc. Salzsäure wird im Autoclaven mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen löst man in Wasser eventuell unter Zusatz von Salzsäure und oxydirt die den Leukokörper neben etwas Farbstoff enthaltende Flüssigkeit am einfachsten durch Zusatz der nöthigen Menge Eisenchloridlösung. Der erhaltene Farbstoff wird ausgefällt und, wenn nöthig, durch Umlösen gereinigt.

Orangefarbstoffe von Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 67 126). Erhitzt man substituirte aromatische m-Diamine, wie m-Amidodimethylanilin u. s. w., mit Ameisensäure bezw. einem Gemisch von Glycerin und Oxalsäure und einem passenden Condensationsmittel, so entstehen Orangefarbstoffe, deren Lösungen grünlich fluoresciren und welche sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle eignen. Diese Farbstoffe sind identisch mit denjenigen, welche nach den Angaben der Patentschrift Nr. 59 179 durch Condensation von Formaldehyd mit substituirten aromatischen m-Diaminen und darauf folgende Oxydation entstehen. Auch hier erfolgt die Farbstoffbildung unter Freiwerden von Ammoniak, indem sich der Acridinring bildet. — Dadurch, dass

man substituirte m-Diamine verwendet, erzielt man orangefarbene Produkte, welche sich von den grünlichgelben Derivaten der nicht substituirten m-Diamine (Pat. 52324) technisch sehr wesentlich unterscheiden. Unter den zur Anwendung kommenden m-Diaminen werden die folgenden hervorgehoben: m-Amidodimethylanilin, m-Amidomonoäthylanilin, m-Amidodiäthylanilin, m-Amidomonomethyl-o-toluidin, m-Amidomonoäthyl-o-toluidin.

Orangefarbstoffe der Acridinreihe von Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 68908, 70065 u. 71362). Ebenso wie die Tetraalkyldiamidodiphenylmethanderivate der Pat. Nr. 59179 u. Nr. 67609 können auch Triphenylmethanderivate durch Ammoniakabspaltung und Oxydation in orangefarbene Acridinderivate übergeführt werden. Auch die so erhaltenen Acridinfarbstoffe färben gebeizte Baumwolle und Seide in feurig orangerothen Tönen an und sind deshalb gegenüber den grünlichgelben nicht substituirten Farbstoffen des Pat. Nr. 43714 als technisch ganz verschiedene und neue Produkte zu betrachten. 5 Kilogrm. Tetramethyltetraamidotriphenylmethan (darstellbar durch Erwärmen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. m-Amidodimethylanilin in Spritlösung bei Gegenwart von Salzsäure) werden mit 50 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure und 200 Liter Wasser im offenen Gefäss abgedampft und schliesslich auf 130° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei, offenbar infolge freiwilliger Oxydation, tief roth. Wenn keine Intensitätszunahme mehr erfolgt, verdünnt man stark mit Wasser, fällt mit Kochsalz und reinigt den Farbstoff durch Umlösen. Ebenso wie das Tetramethyltetraamidophenylditolylmethan des Hauptpatentes lässt sich auch das entsprechende Pentaamidoderivat durch Erhitzen mit Säuren und Oxydation in einen Acridinfarbstoff überführen. — Dieses Pentaamidoderivat entsteht durch Reduction von Nitrotetramethyltetraamidophenylditolylmethan. Letzteres kann dargestellt werden z. B. durch Nitriren von Tetramethyltetraamidophenylditolylmethan in concentrirter Schwefelsäure oder durch längeres Erwärmen von 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd, 2 Mol. m-Amidodimethyl-o-toluidin und 1 Mol. Schwefelsäure in Spirituslösung, wobei sich das gebildete Sulfat des Condensationsproduktes krystallinisch abscheidet.

Ersetzt man das Tetramethyltetramidotriphenylmethan bezw. Tetramethyltetramidodi-o-tolylphenylmethan durch Dimethyl- bezw. Diäthyltetramidodi-o-tolylphenylmethan, so gelangt man zu ähnlichen Farbstoffen der Acridinreihe, welche sich durch einen etwas gelberen Ton von den früher von uns dargestellten Produkten unterscheiden. Die Dialkyltetramidodi-o-tolylphenylmethane können dargestellt werden durch Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. m-Amidoalkyl-o-toluidin bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure in Spirituslösung, bis der Benzaldehyd verschwunden ist. Dabei scheidet sich das methylirte Produkt ab, das äthylirte Produkt kann durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak isolirt werden. Dimethyltetramidodi-o-tolylphenylmethan wird z. B. entweder mit 10 Th. einer 10proc. Salz-

säure im Autoclaven mehrere Stunden auf 140° erhitzt oder mit 10 Th. einer 60proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. In beiden Fällen bildet sich die Leukoverbindung des Acridinfarbstoffes, welche durch Oxydation, am einfachsten mittels Eisenchloridlösung in der Kälte, den Farbstoff liefert. Derselbe wird abfiltrirt und, wenn nöthig, durch Umlösen gereinigt [1]).

*Induline.* Verfahren zur Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins und von Sulfosäuren desselben der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 66361). 10 Kilogrm. Eurhodinchlorhydrat, 5 Kilogrm. Anilinchlorhydrat und 20 Kilogrm. Anilin werden im Oelbade 2 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt bezw. so lange, bis eine der von Zeit zu Zeit gezogenen Proben das Vorhandensein des in verdünnter Salzsäure leicht löslichen Eurhodins nicht mehr erkennen lässt. Man übersättigt hierauf mit Natronlauge und treibt das überschüssige Anilin ab. Es hinterbleibt das Phenyleurhodin, welches durch Umkrystallisiren aus Phenol-Alkohol gereinigt werden kann. — 10 Kilogrm. Phenyleurhodin, 5 Kilogrm. Jodmethyl, 50 Kilogrm. Holzgeist werden in einem Druckgefäss auf 160 bis 170° etwa 2 Stunden lang erhitzt bezw. so lange, bis eine Probe eine Abnahme an Phenyleurhodin nicht mehr erkennen lässt. Diese Probe wird in folgender Weise ausgeführt: Man kocht zunächst einige Minuten mit Ueberschuss von Natronlauge, um das Jodhydrat zu zerlegen, fällt hierauf die entstandenen Basen durch Zusatz von Wasser aus und wäscht mit Wasser nach; hierauf kocht man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, in welcher das entstandene Indulin sich sehr leicht löst, während Phenyleurhodin, wie oben bereits angegeben, darin nahezu unlöslich ist. — Die Aufarbeitung des Bombeninhalts geschieht dann in der Weise, dass nach Zusatz von Natronlauge im Ueberschuss der Holzgeist abdestillirt und die rückständige Base nach dem Auswaschen in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst wird; aus dem Filtrat fällt man die Farbbase mit Alkali aus, wäscht und trocknet. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe aus Benzol umkrystallisiren, in welchem sich die Base mit rein rother Farbe löst; der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 208 bis 209°. Dieselbe gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}N_3$ stimmen. Beim Anrühren der Base mit dem doppelten Gewicht einer 5proc. Salzsäure entsteht ein Brei des in Wasser leicht löslichen Chlorhydrats, welches beim Eintrocknen als rothbraune, matt glänzende krystallinische Masse zurückbleibt; dasselbe färbt tannirte Baumwolle sowie Seide roth. — Zur Darstellung einer in Wasser schwer löslichen Sulfosäure des Indulins $C_{24}H_{19}N_3$ werden 10 Kilogrm. Indulinbase oder eine gleiche Menge des Chlorhydrats mit 40 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und gewaschene Probe sich vollständig in verdünnter Natronlauge löst. Das

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 493 u. 657.

Sulfurirungsgemisch wird hierauf in 200 Liter Eiswasser eingetragen, die ausgeschiedene Sulfosäure mit Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet. Sie ist auch in heissem Wasser nahezu unlöslich. Sie findet zur Darstellung der in heissem Wasser löslichen Sulfosäure Verwendung. — Zur Darstellung einer in heissem Wasser löslichen Sulfosäure des Indulins $C_{24}H_{19}N_3$ werden 10 Kilogrm. Indulinbase oder die gleiche Menge des Chlorhydrats oder der schwer löslichen Sulfosäure unter Kühlen in 40 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure (23 Proc. freies $SO_3$ enthaltend) eingetragen. Die Temperatur hält man auf 25 bis 30° und rührt so lange, bis eine mit kaltem Wasser gefällte und gewaschene Probe sich in heissem Wasser vollständig löst. Die Sulfurirungsmasse wird hierauf in 200 Liter Eiswasser eingetragen; die abgeschiedene Sulfosäure löst man nach dem Abpressen in heissem Wasser unter Zusatz von Ammoniak und fällt den Farbstoff mit Kochsalzlösung aus; nach dem Erkalten wird filtrirt, gepresst und getrocknet. Das rothbraune krystallinische Pulver löst sich leicht in heissem, langsam in kaltem Wasser; auf Zusatz von Säure fällt der Farbstoff in feinen rothen, lebhaft glänzenden Krystallen aus. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade lebhaft roth mit bedeutend gelberer Nüance als die Sulfosäuren des Phenylrosindulins (Patent Nr. 45 370).

Nach den Zusatzpat. 71 665 und 71 666 kann man die Einführung der Phenyl- und der Alkylgruppe mit der Eurhodinbildung verbinden. Hierzu verwendet man an Stelle des von Messinger und Kehrmann zur Darstellung des Eurhodins benutzten Oxynaphtochinonimids das Oxynaphtochinonanil und an Stelle des nicht substituirten Orthodiamins ein monoalkylirtes Orthodiamin, z. B. Monomethyl-o-toluylendiamin, in welchem Falle das in der Patentschrift 66 361 beschriebene Indulin $C_{24}H_{19}N_3$ entsteht. Es hat sich ferner gezeigt, dass sich die Sulfogruppe in das Farbstoffmolecül in ähnlicher Weise einführen lässt, wie dies für das Phenylrosindulin in der Patentschrift 52 922 angegeben ist, indem man nämlich zum Aufbau des Farbstoffs von sulfonirten Materialien ausgeht. So enthält man eine schwer lösliche Sulfosäure des Indulins $C_{24}H_{19}N_3$, wenn man anstatt des Oxynaphtochinonanils Oxynaphtochinonanilsulfosäure mit Monomethyl-o-toluylendiamin condensirt. Ferner bildet sich das Indulin $C_{23}H_{17}N_3$ aus dem durch Verschmelzen des Eurhodins $C_{16}H_{11}N_3$ oder des Eurhodols $C_{16}H_{10}N_2O$ mit Anilin und Anilinsalz entstehenden Phenyleurhodin beim Behandeln desselben mit Jodmethyl nach den in der Patentschrift 66 361 angegebenen Methoden. Mit Salzsäure liefert dasselbe ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat. Dasselbe ist ebenso wie dasjenige des Indulins $C_{24}H_{19}N_3$ zum Färben von Baumwolle und Seide geeignet, die Nüance ist etwas blauer als die des höheren Homologen [1]).

Phenylrosindulin derselben Badischen Fabrik (D. R. P. Nr. 67 339). Auch das einfachste Nitroderivat des Naphtalins selbst,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 55 u. 715.

Iitronaphtalin, lässt sich in Phenylrosindulin überführen, wenn sselbe ähnlich der in den Pat. Nr. 45 370 und 52 922 beschrie- Veise mit salzsaurem Anilin und Anilin verschmilzt. Zur Rei- des aus der Schmelze hervorgehenden, in concentrirter Schwefel- nit grüner Farbe löslichen Rosindulins kann man dasselbe durch nen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure möglichst er- n und aus den erhaltenen Filtraten das Chlorhydrat des Phenyl- ins durch Zusatz von Kochsalz abscheiden; das rohe Chlorhydrat urch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und lich in Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf die abgeschiedene trocknet und aus Benzol umkrystallisirt wird. Das Rohindulin doch auch ohne weitere Reinigung mit rauchender Schwefelsäure vasserlösliche Disulfosäure oder vermittels concentrirter Schwefel- die nahezu unlösliche Monosulfosäure übergeführt werden. Die estellte Disulfosäure kann direct als Farbstoff verwendet werden, d die Monosulfosäure als Ausgangsmaterial für die genannte Di- ıre und die übrigen in den Patenten Nr. 45 370 und 58 601 be- enen wasserlöslichen Sulfosäuren dient, welche nach den daselbst enen Methoden dargestellt werden und als werthvolle Woll- toffe unter dem Namen Azocarmin in den Handel kommen. grm. Nitronaphtalin, 180 Kilogrm. salzsaures Anilin, 60 Kilogrm. werden z. B. in einem mit emaillirtem Rührer versehenen email- Kessel, der sich in einem Oelbade befindet, erhitzt. Bei ungefähr st die Mischung geschmolzen, deren Temperatur man von da ab beständigem Rühren langsam steigert. Zwischen 150 bis 160° die Farbstoffbildung und schreitet bei der genannten Temperatur veiter; um die Reaction zu beschleunigen, kann man die Schmelze 180 bis 190° erhitzen und bei dieser Temperatur etwa 15 Stunden so lange erhalten, bis die von Zeit zu Zeit gezogenen Proben, auf lfosäure verarbeitet, eine Zunahme an Farbstoffbildung nicht mehr en lassen. Die Schmelze wird hierauf in eine Mischung von ter Wasser und 150 Kilogrm. Salzsäure (32 Proc. HCl enthaltend) agen; man kocht auf, verdünnt mit 500 Liter Wasser und filtrirt; terrückstand wird nochmals mit 500 Liter Wasser angerührt und filtrirt; das auf dem Filter zurückbleibende Rohindulin wird bei trocknet. Die weitere Verarbeitung des Rohproduktes auf Sulfo- geschieht in der im Patent Nr. 45 370 angegebenen Weise.

Vasserlösliche Induline von Dahl & Cp. (D. R. P. 096). Schmilzt man die in der Patentschrift 60 426 beschrie- neuen Zwischenprodukte der Indulinschmelze mit p-Phenylendi- so erhält man neue wasserlösliche Induline. Die aus den beiden Zwischenprodukten durch Schmelzen ihrer salzsauren Salze mit nylendiamin entstehenden neuen wasserlöslichen Induline unter- en sich wesentlich von einander, sowohl durch ihre verschiedene e, als durch ihre Löslichkeit. Von zwei unter ganz genau den- Bedingungen ausgeführten Schmelzen mit den beiden Zwischen-

produkten zeigt diejenige aus dem wasserlöslichen Zwischenprodukt einen wesentlich rotheren Ton als die mit dem spritlöslichen Produkt hergestellte. Auch ist der erstere Farbstoff bedeutend leichter löslich in Wasser als letzterer. Von dem unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten wasserlöslichen Indulin aus p-Phenylendiamin und dem in dem Verfahren des Patentes 54 617 benutzten spritlöslichen Rückstand unterscheiden sich die beiden neuen wasserlöslichen Induline durch wesentlich rothere Nüance.

Tolylrosindulin. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 67115) werden 20 Kilogrm. Phenylrosindulin mit 60 Kilogrm. o-Toluidin während 6 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 210° erhitzt. Hierdurch wird eine klare, rothe Lösung erhalten, die auch beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzt. Nachdem das Oel mittels Dampfstromes abgetrieben ist, hinterbleibt ein metallglänzender Rückstand, der sich in Benzol leicht löst. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Alkohol beginnt Krystallabscheidung und es werden lichtbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 193° erhalten. Dem Phenylrosindulin im allgemeinen sehr ähnlich, zeichnet sich das Tolylderivat durch viel leichtere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln aus. Die Darstellung gelingt ebenfalls durch etwa zweitägiges Erhitzen von Phenylrosindulin mit o-Toluidin am Rückflusskühler oder aber in kürzerer Zeit bei Gegenwart von Condensationsmitteln (salzsaures o-Toluidin, Salmiak u. s. w.). In letzterem Falle kann die Reaction leicht weiter gehen unter Bildung von violetten Produkten.

Rosindonsulfosäure von Kalle & Cp. (D.R.P.Nr. 67198). Zur Darstellung einer Rosindonmonosulfosäure erhitzt man z. B. 1 Th. phenylrosindulintrisulfosaures Natron mit 20 Th. Wasser etwa 6 Stunden auf 200°. Nach dem Erkalten ist das neue Natronsalz in schönen orangerothen Nadeln abgeschieden. Es löst sich in Schwefelsäure mit der für das Rosindon $C_{22}H_{14}N_2O$ charakteristischen, im durchfallenden Licht rothen, im auffallenden Licht braungrünen Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Rosindonsulfosäure als orangegelber krystallinischer Niederschlag ab, der auch in kochendem Wasser ganz unlöslich ist.

Zur Darstellung von Rosindulin, $C_{22}H_{15}N_3$, wird 1 Th. salzsaures Benzolazo-$\alpha$-naphtylamin mit 2 Th. Anilin und 4 Th. Alkohol unter Druck 6 bis 8 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt. Es wird dann der Alkohol und das Anilin durch Wasserdampf verjagt, die rothe Farbstofflösung abfiltrirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser unter Hinzufügen von geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Zurück bleibt das Rosindon $C_{22}H_{14}N_2O$. Die durch Zusatz von Alkali abgeschiedene Base wird entweder direct zum Sulfiren benutzt oder in die entsprechenden Salze, die aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz gefällt werden, übergeführt. — Das erwähnte homologe Rosindulin $C_{32}H_{21}N_3$ wird entweder in ähnlicher Weise wie das Rosindulin $C_{22}H_{25}N_3$ dargestellt oder man schmilzt 1 Th. salzsaures Benzolazodi-$\alpha$-naphtylamin mit 2 Th. Anilin etwa 5 Stunden bei 130 bis 150° und isolirt dann die Farbstoffe, wie oben beschrieben. Die Base $C_{32}H_{21}N_3$ aus Benzolazodi-

ylamin krystallisirt in bronzeglänzenden Blättchen, die sich zu unkelvioletten Pulver zerreiben lassen. Schmelzpunkt: 256°. löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe und ihre Salze nnirte Baumwolle rothviolett. Daneben bildet sich ein Isomeres melzpunkt 247°, das sich in englischer Schwefelsäure mit grüner st. — Zum Sulfiren des Rosindulins $C_{22}H_{15}N_3$ wird die 5 Th. rauchende Schwefelsäure von 33 Proc. Anhydridgehalt getragen und die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. irung ist beendet, wenn eine mit Wasser verdünnte Probe sich oniak klar löst. Es wird dann die Masse in Wasser gegossen abgeschiedene, in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Sulfo- filtrirt. Zum Sulfiren des Rosinduls $C_{32}H_{21}N_3$ wird eine Lösung . Base in 4 Th. rauchende Schwefelsäure von 24 Proc. Anhydrid- bis 5 Stunden auf 70 bis 80° erhitzt. Die durch Wasserzusatz edene Sulfosäure wird dann abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und ng zur Trockne eingedampft.

enazinfarbstoffe erhalten die Farbwerke vorm. r, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 69188) entsprechend chung:



$$C_{17}H_{23}N_4Cl = C_{16}H_{19}N_4Cl + CH_3 + H.$$

Indamin indulinartiger Farbstoff

stoffe eignen sich besonders zum Färben und Drucken tannirter volle. Man löst 15 Kilogrm. m-Amidodimethyl-p-toluidin in grm. Essigsäure von 50 Proc. und fügt 18,6 Kilogrm. salzsaures imethylanilin hinzu. Nun wird so lange auf Wasserbadtempera- ärmt, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, hsinroth erscheint und beim Ausgiessen auf Fliesspapier keine änder mehr zeigt. Dann verdünnt man mit 200 Liter Wasser, nd fällt den Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink aus. Durch allisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man denselben voll- rein.

rbstoffe der Indulinreihe von J. Rohner[1]) (D. R. P. 85). 20 Th. salzsaurer symmetrischer p-Diamidodiphenyl- rnstoff und 60 Th. Benzidin (Base) werden während 4 Stunden ° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird wiederholt mit verdünnter e ausgekocht und in den Filtraten der Farbstoff mit Kochsalz in ze ausgefällt und abfiltrirt. Das trockene Pulver löst sich in mit dunkelblauer Farbe ziemlich schwer. Verwendet man lendiamin oder Toluylendiamin statt Benzidin, so tritt die Farb- ung schon früher ein (bei 160°) und es resultirt ein rothstichigeres er Diamidodiphenylthioharnstoff kann mit ähnlichem Erfolg auch iamidoditolylthioharnstoff oder Diamidodinaphtylthio- f ersetzt werden. Diese Farbstoffe färben mit Tannin und Brech- in gebeizte Baumwolle in graublauen Tönen.

---

[1]) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 491.

Farbstoffe durch Condensation von Oxazinen mit alkylirten Amidobenzhydrolen der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D.R.P.Nr. 68381). In einem mit Rührwerk versehenen Kessel löst man 31 Kilogrm. Neublau R (Oxazinfarbstoff aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit $\beta$-Naphtol) in 250 Kilogrm. Sprit und trägt unter Rühren 27 Kilogrm. feingepulvertes Tetramethyldiamidobenzhydrol ein. Nachdem alles Hydrol zugegeben ist, lässt man das Rührwerk einige Zeit gehen und erwärmt dann auf 20 bis 30°, bis kein Neublau mehr nachweisbar ist. Man kühlt darauf ab, drückt den Kesselinhalt in Eiswasser, filtrirt die abgeschiedene Farbbase ab, löst letztere in wenig Salzsäure und viel Wasser in der Kälte auf, filtrirt und fällt im Filtrat mit Chlorzinklösung oder Kochsalz. Es ist nicht nothwendig, das Neublau R erst zu isoliren, sondern man kann das aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und $\beta$-Naphtol erhaltene Reactionsgemisch direct mit Hydrol condensiren. Das so erhaltene salzsaure Salz der neuen Farbbase bildet nach dem Trocknen ein dunkelviolettes Pulver. Die aus der wässerigen Lösung desselben durch Behandeln mit Alkalien gefällte Farbbase besitzt nach dem Abfiltriren und Trocknen ein kupferähnliches Aussehen. Die Base sowohl wie das salzsaure Salz lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe auf, die durch allmählichen Zusatz von Wasser mehr und mehr in blau übergeht. Tannirte Baumwolle färbt der neue Farbstoff in licht- und waschechten blauen Tönen an. Verwendet man an Stelle des Tetramethyldiamidobenzhydrols Tetraäthyldiamidobenzhydrol oder Dimethyldiäthyldiamidobenzhydrol oder lässt man die genannten Hydrole auf Diäthylneublau (aus Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat und $\beta$-Naphtol) einwirken, so gelangt man zu analogen Farbstoffen, welche sich in ihren Reactionen kaum von dem oben beschriebenen Methylderivat unterscheiden und auch ganz ähnliche, theilweise etwas grünstichigere Ausfärbungen liefern als letzteres. — 6,4 Kilogrm. des so erhaltenen Farbstoffes werden in 25 Kilogrm. 50proc. Essigsäure und 3,4 Kilogrm. 33proc. Salzsäure in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen werden 7,9 Kilogrm. einer 30proc. Bleisuperoxydpaste, welche mit 15 Liter Wasser verdünnt ist, eingerührt; nach einigem Stehen wird das Blei mittels 1,1 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure von 66° B. ausgefällt und die Masse auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt. Nach 24stündigem Stehen wird vom Bleisulfat abfiltrirt und der Farbstoff mittels Kochsalzchlorzinklösung als Chlorzinkdoppelsalz gefällt. Der so erhaltene Farbstoff und die aus den homologen Condensationsprodukten durch Oxydation erhaltenen Farbstoffe haben äusserlich grosse Aehnlichkeit mit den Ausgangsstoffen, färben tannirte Baumwolle ebenfalls blau an, besitzen jedoch eine grössere Farbkraft.

*Auramine.* Gelben basischen Farbstoff der Auramingruppe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 67478) aus symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan. Zur Herstellung des letzteren wird in ein Gemisch von 1 Mol. Formaldehyd (40proc. Lösung) und 2 Mol. Monomethyl-o-toluidin (oder einem Gemisch

von Monomethyl-o-toluidin und Dimethyl-o-toluidin, welches diesem Gehalt an Monomethyl-o-toluidin entspricht) unter Abkühlung 1 Mol. Salzsäuregas eingeleitet und die Masse während 10 Stunden im Wasserbade erwärmt, oder man behandelt unter denselben Bedingungen eine Mischung von 1 Mol. salzsaurem Monomethyl-o-toluidin, 1 Mol. Monomethyl-o-toluidin und 1 Mol. Formaldehyd. Hierauf verdünnt man mit Wasser, macht mit Soda alkalisch und treibt mit Wasserdampf ab. Beim Erkalten und längerem Stehen erstarrt die zurückbleibende neue Base zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin rein gewonnen wird. — In einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen und im Oelbad befindlichen emaillirten Kessel werden 25,4 Kilogrm. symmetrisches Dimethyldiamidoditolylmethan (Schmelzpunkt 86 bis 87°) mit 6,4 Kilogrm. Schwefel geschmolzen und mit einem Verdünnungsmittel, beispielsweise einer Mischung von 240 Kilogrm. Kochsalz und 14 Kilogrm. Salmiak, vermischt. Man leitet hierauf während 7 bis 8 Stunden unter geringem Ueberdruck einen trockenen Strom von Ammoniakgas durch den Kessel, dessen Oelbadtemperatur auf etwa 175° constant erhalten wird. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaction beendet. Die erkaltete braune krystallinische Schmelze wird durch Ausziehen mit kaltem Wasser vom Kochsalz und Salmiak befreit, der Rückstand in Wasser von 80° gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz niedergeschlagen. Er krystallisirt aus Amylalkohol in Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle reingelb mit grünem Stich.

Nach dem Zusatzpat. 68 004 u. 68 011 unterwirft man symmetrisches Diäthyldiamidodi-o-tolylmethan oder Dimethyldiamidodiphenylmethan der Einwirkung von Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak. Das symmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan wird aus reinem Monomethylanilin dargestellt, indem eine Mischung von 10,7 Th. Monomethylanilin, 14,5 Th. salzsaurem Monomethylanilin und 7 Th. einer 40proc. Formaldehydlösung während 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit macht man alkalisch und treibt das unangegriffene Methylanilin mit Wasserdampf ab. Die Masse erstarrt nach längerer Zeit krystallinisch. Durch Abpressen der Masse und Umlösen des Rückstandes in Ligroin wird die Base in weissen, bei 56 bis 57° schmelzenden Tafeln erhalten. Zur Darstellung des Auramins werden 12 Kilogrm. Dimethyldiamidodiphenylmethan mit 3,2 Kilogrm. Schwefel, 120 Kilogrm. Kochsalz und 7 Kilogrm. Salmiak in einem trockenen Ammoniakstrom erhitzt. Der hierbei erhaltene Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grünstichig gelb. Im Uebrigen zeigt er die charakteristischen Reactionen des Auramins; er wird mit verdünnter Säure in Keton und Ammoniak gespalten und gibt bei der Reduction eine Leukoverbindung.

Auramin derselben Badischen Fabrik (D. R. P. Nr. 70 908

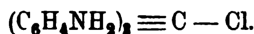
u. 71 320). Tetramethyldiamidodiphenylmethan und dessen Hydrol und Thiohydrol können in Auramin übergeführt werden, wenn dieselben in Mischung mit sauerstoffabgebenden bez. wasserstoffbindenden Körpern bei höherer Temperatur mit Ammoniakgas behandelt werden. Das Verfahren unterscheidet sich somit von demjenigen der Patente 53 614 und 58 277 dadurch, dass der Schwefel ersetzt wird durch andere Oxydationsmittel. Als solche werden bis jetzt Chinone und gechlorte Chinone (Chloranil), aromatische Nitrokohlenwasserstoffe (Nitronaphtalin, Nitrobenzol, Nitrotoluole, Nitroxylole), Nitrophenole und Nitraniline verwendet. In einem emaillirten, mit verbleitem Rührer versehenen Kessel werden 25 Th. Tetramethyldiamidodiphenylmethan oder 27 Th. Tetramethyldiamidobenzhydrol oder -thiohydrol mit 100 Th. Chloranil auf 150° erhitzt und unter schwachem Ueberdruck 8 Stunden lang ein Strom trockenes Ammoniak durchgeleitet. Die Mischung färbt sich dabei missfarbig braun. Das abgekühlte Reactionsgemisch wird mit etwa 50° warmer verdünnter Essigsäure 3- bis 4mal ausgezogen, die wässerigen Auszüge vereinigt, die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt und der Farbstoff durch Umlösen gereinigt. Analog verläuft der Process, wenn an Stelle von Chloranil ein anderes der obengenannten Oxydationsmittel angewendet wird, beispielsweise 100 Th. $\alpha$-Nitronaphtalin, Nitobenzol, p-Nitrotoluol, o- oder p-Nitrophenol, p-Nitranilin oder m-Nitranilin u. s. w.

Oder es werden 14 Kilogrm. Tetramethyldiamidodimethyldiphenylmethan mit 6 Kilogrm. Schwefel geschmolzen unter Zugabe eines Verdünnungsmittels, z. B. einer Mischung von 120 Kilogrm. Kochsalz und 7 Kilogrm. Salmiak; man leitet hierauf während 8 Stunden einen Strom von Ammoniakgas durch den Kessel, dessen Oelbadtemperatur auf etwa 175° erhalten wird. Nach Beendigung der Reaction wird die pulverige Schmelze durch Ausziehen mit kaltem Wasser vom Kochsalz und Salmiak befreit, der Rückstand wird in Wasser von 70° gelöst, filtrirt und der Farbstoff mit Kochsalz niedergeschlagen.

Leukobasen der Triphenyl- bez. Diphenylmethanreihe. Kern & Sandoz (D. R. P. Nr. 68 144) ergänzen Pat. 64 270 (J. 1892. 514) dahin, dass sich das Leukauramin in gleicher Weise wie mit Dimethylanilin noch mit nachbenannten Aminen zu Leukobasen condensiren lässt. 1. Primäre Amine: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin, $\alpha$- und $\beta$-Naphtylamin. 2. Secundäre Amine: Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Benzylanilin, Diphenylamin, Phenyl-$\alpha$-naphtylamin, p-Tolyl-$\alpha$-naphtylamin. 3. Tertiäre Amine: Diäthylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Methyldiphenylamin, Methylphenyl-$\alpha$-Naphthylamin, Dimethyl-$\alpha$-naphtylamin. — Das Leukauramin wird wie in dem Hauptpatent angegeben dargestellt und die Lösung desselben direct zur Condensation mit einem Amin verwendet, oder man scheidet dasselbe durch Eingiessen der Lösung in überschüssige, verdünnte Natronlauge aus, filtrirt, presst den Niederschlag aus und trocknet. Um das Leukauramin ganz rein zu erhalten, muss man es aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiren.

ur Darstellung von Aurin lässt K. Heumann (D. R. P. 976) Phenol und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Con- onsmittels unter Hochdruck im Druckkessel bei einer oberhalb des nktes des Tetrachlorkohlenstoffes liegenden Temperatur auf ein- inwirken. 14 Th. Phenol werden mit 30 Th. Chlorzink oder 10 Th. iumchlorid und 8 Th. Tetrachlorkohlenstoff 4 Stunden unter zeit- n Umrühren im Druckkessel auf 140 bis 160° erhitzt. In Folge ssenhaft entwickelten Salzsäure tritt bald eine bedeutende Druck- ng ein. Die nach dem Erkalten und Abblasen des Chlorwasser- es zurückbleibende Masse wird von einem etwaigen Phenolgehalt einen Dampfstrom befreit, worauf man das Condensationsmittel uskochen mit Wasser entfernt.

*heoretisches.* Constitution der Rosanilinfarb- . Nach A. Rosenstiehl[1]) enthalten die sauren Salze dieser nicht, wie man früher annahm, 3, sondern 4 Mol. Halogenwasser- Rosenstiehl betrachtet die gewöhnlichen einsäurigen Salze des ins als die Halogenäther des Triamidotriphenylcarbinols, ent- nd der Formel



$$(C_6H_4NH_2)_3 \equiv C - Cl.$$

osanilinfarbstoffe. Prud'homme und C. Rabout[2]) sen aus dem Verhalten des Fuchsins zu Ammoniak auf das Zu- e dieser Formel.

onstitution des Hydrocyanrosanilins und des sins. E. Fischer und W. J. Jennings[3]) verwerfen die stiehl'sche Formel. (Vgl. auch Milolati S. 574.)

arbstoffe der Triphenylmethanreihe. Nach K. Hof- [4]) liefert die Einwirkung von Benzaldehyd auf Pyrogallol wesent- rschiedene Produkte, je nach dem Condensationsmittel und der bei action eingehaltenen Temperatur. Mit Salzsäure bei etwa 100° man unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs einen Abkömmling des nylcarbinols, welcher in wesentlichen Punkten den Verbindungen rinreihe gleicht. Verwendet man jedoch Chlorzink bei höherer ratur (130 bis 135°), so entstehen Verbindungen, welche sich vom nylmethan selbst ableiten und die ihre Färbung einer inneren An- bildung verdanken.

cridinfarbstoffe nach R. Möhlau und E. Fritzsche[5]). schriebenen Verbindungen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit igen Acridinfarbstoffen, welche nach der synthetischen Methode hr. Rudolph dargestellt, als Acridinorange, Acridinroth von der A. Leonhardt & Co. in den Handel gebracht werden. Diese de besteht bekanntlich in Condensation von Aldehyden mit Meta-

) Compt. rend. 116 S. 194.
) Compt. rend. 117 S. 40.
) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2221.
) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1139.
) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1034.

diamidoverbindungen, hier primär-tertiären Metadiamidokörpern, der Abspaltung von Ammoniak aus den gebildeten Condensationsprodukten und der Oxydation der entstandenen Leukacridinabkömmlinge. Eine Folge derartiger Synthesen ist, dass sich die basischen Gruppen, wie überhaupt bei allen bisher bekannt gewordenen Acridinfarbstoffen, in Parastellung zum die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatom befinden. Bei den in dieser Mittheilung beschriebenen Farbbasen nehmen die basischen Gruppen, wenigstens theilweise, die Metastellung zum Kohlenstoff, die Parastellung zum bindenden Stickstoffatom ein. Hierauf dürfte die fehlende Fluorescenz der Lösungen und die verhältnissmässig leichte Spaltung des Molecüls bei der Reduction zurückzuführen sein.

Constitution der Mauveïne. Nach O. Fischer und E. Hepp[1]) beruht der Unterschied zwischen den bisher als Induline und Mauveïne bezeichneten Körperklassen darauf, dass die Mauveïne eine symmetrische, die sogen. Benzolinduline eine asymmetrische Structur besitzen. Die grosse Aehnlichkeit der Mauveïne mit den Safraninen spricht dafür, dass auch in den letzteren die Amidogruppen symmetrisch vertheilt sind. Dies ergibt sich überdies aus der Synthese des Phenosafranins und Mauveïns aus Nitrosoanilin bez. Nitrosodiphenylamin. Auch die Safranine sind voraussichtlich sauerstofffrei.

Iso-p-tolylrosinduline. Nach C. Schraube u. E. Romig[2]) ergeben sich die Unterschiede zwischen dem wahren Iso-p-tolylrosindulin und Phenylrosindulin aus nachstehender Tabelle:

| Substanz | Schmelzpunkt | Krystallform | Nüance der Ausfärbung auf tannirter Baumwolle |
|---|---|---|---|
| Phenylrosindulin | 234° | Blättchen aus Alkohol, wie aus Benzolalkohol. | roth mit Blaustich |
| Iso-p-tolylrosindulin | 224,5° | Nadeln aus Alkohol, compacte Krystalle aus Benzolalkohol. | roth mit Gelbstich |

Anilinschwarz. Bemerkungen von H. Schmid und K. Oehler[3]).

Neue Klasse von Farbstoffen erhielt A. Trillat[4]) durch Einwirkung des Formaldehyds bei Anwesenheit von Mineralsäuren aus Rosanilin: ein reines, aber licht-unbeständiges Violett; aus Rosanilinsulfosäure: ein etwas beständigeres Violett; aus Saffranin: einen beständigen Farbstoff $CH_2:C_6H_3N_2Cl(C_6H_4)_2N:CH_2$; aus Phosphin (Diamidophenylacridin) eine orangegelbe Base $C_{19}H_{11}N_3(CH_2)_3$ und aus Chrysoïdin einen ungebeizte Baumwolle ziegelroth färbenden Farbstoff.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1194 u. 1655.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 575.
3) Chemztg. 1893 S. 348 u. 483.
4) Compt. rend. 116 S. 1382.

Anisoline. Nach P. Monnet[1]) wird das vom Diäthylmetaamidophenol stammende Rhodamin als Chlorhydrat in kochendem Wasser gelöst, und in eine kochende verdünnte Kalilösung gegossen. Man erhält einen krystallischen Niederschlag der Kaliumverbindung. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit Jodäthyl auf 120°, so erhält man das Anisolin, dessen Chlorhydrat ein grünliches metallglänzendes Pulver liefert, welches sehr leicht löslich ist. — Im Allgemeinen geben die Anisoline beim Färben mehr violette Töne als die Rhodamine, aus welchen sie hervorgehen. Sie färben alle Fasern ohne Beize.

3. **Naphtalinfarbstoffe.** Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtols erhält die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 68 564) durch Behandeln des Amidonaphtols (Pat. 49 448) mit concentrirter Schwefelsäure unter 100°. 10 Kilogrm. getrocknetes und fein gepulvertes $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtolsulfat werden allmählich unter Kühlung in 30 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Nach beendetem Eintragen überlässt man das Gemenge etwa 4 Stunden lang sich selbst bez. so lange, bis eine Probe sich in kalter verdünnter Sodalösung klar löst; während dieser Zeit erstarrt das Ganze zum dicken Brei, der in etwa 150 Liter Eiswasser eingetragen wird. Die abgeschiedene $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtolmonosulfosäure wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Ueberführen in ein Alkalisalz und Wiederausfällen aus dessen Lösung mittels Salzsäure kann sie gereinigt werden.

Naphtylamindisulfosäure erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 69 555) aus Acet-$\alpha$-naphtalid oder $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtalidsulfosäure. 5 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure werden mit 30 Kilogrm. Eisessig, 3 Kilogrm. entwässertem Natriumacetat und 5 Kilogrm. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 8 Stunden bez. so lange zum Sieden erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich nicht mehr als diazotirbar erweist. Man destillirt alsdann im Oelbad Essigsäure und überschüssiges Anhydrid möglichst vollständig ab und führt den Rückstand durch weiteres Trocknen in staubtrockene Form über. Derselbe wird in 40 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt unter Umrühren bei einer Temperatur von 0 bis + 5° eingetragen und die Mischung dann bei 20 bis 30° 12 bis 15 Stunden bez. so lange stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser und Aufkochen, beim Abkühlen keine Abscheidung von, in kaltem Wasser schwer löslicher, Naphtylaminmonosulfosäure mehr gibt. Man giesst alsdann auf 80 Kilogrm. Eis, erhitzt die Mischung etwa $^1/_4$ Stunde zum lebhaften Kochen und lässt erkalten. Die erhaltene krystallinische Abscheidung wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit.

Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2$-monosulfosäure nach L. Casella & Cp. (D.R.P. Nr. 67 017). 230 Kilo-

1) Bullet. soc. chim. 7 S. 523.

grm. naphtalin-$\beta$-monosulfosaures Natron werden in 1150 Kilogrm. Schwefelsäure (66°) eingetragen, wobei ein Steigen der Temperatur über 30° zu vermeiden ist. Es wird auf 0° abgekühlt und Salpeterschwefelsäure (enthaltend 70 Kilogrm. $HNO_3$) bei 0 bis 10° hinzugegeben. Nach einigen Stunden ist die Bildung der Mononitrosäure vor sich gegangen. Fügt man nun eine weitere Menge Salpeterschwefelsäure (60 Kilogrm. $HNO_3$ enthaltend) bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur hinzu, so entsteht unter lebhafter Reaction die Dinitrosäure. Man giesst nach mehrstündigem Stehen die Reactionsmasse in etwa 2 Th. einer gesättigten Salzlösung (NaCl, $Na_2SO_4$ oder $K_2SO_4$), wobei die Dinitroverbindung grösstentheils ausfällt; vollständig wird die Abscheidung beim Abkühlen. Man filtrirt ab und reducirt z. B. mit Eisen und Essigsäure, entfernt das gelöste Eisen durch Soda, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und säuert an. Nach dem Erkalten fällt die Diamidonaphtalinmonosulfosäure in schwach grau gefärbten kleinen Nadeln aus. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich; ihre Natron-, Kali- und Ammoniaksalze sind sehr leicht löslich.

Amidonaphtoldisulfosäure H erhalten Dieselben (D. R. P. Nr. 67 062 u. 70 780) durch Erhitzen der Diamido-$\alpha$-naphtalindisulfosäure: mit verdünnten Säuren oder mit Wasser, wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden auf Temperaturen über 150°, und Ueberführung der neben der H-Säure gebildeten Produkte in H-Säure durch Erwärmen mit Mineralsäuren. 32 Kilogrm. Diamido-$\alpha$-säure werden mit 100 Liter Wasser und 10 Kilogrm. Schwefelsäure etwa 6 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich schwach gelbliche Nadeln des in kaltem Wasser schwer löslichen sauren Ammoniaksalzes der Säure H aus. — Oder 32 Kilogrm. Diamido-$\alpha$-säure werden mit 80 Kilogrm. einer 40proc. Natronlauge etwa 6 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Die Schmelze wird mit wenig Wasser verdünnt, mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angesäuert und die Lösung 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. — 23,7 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta$-monosulfosäure werden mit 34 Kilogrm. Schwefelsäure (66°) und 200 Liter Wasser in geschlossenem Gefäss 8 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Amidonaphtol-$\beta$-monosulfosäure als schwerer, krystallinischer Niederschlag aus. Die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta$-sulfosäure ist nahezu unlöslich in kaltem und nur schwer löslich in heissem Wasser.

Amidonaphtoldisulfosäure von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 69 963). 35 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden in 200 Liter Wasser mit 8 Kilogrm. Natronhydrat gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 7 Kilogrm. Natriumnitrit und lässt die Mischung in 60 Kilogrm. Schwefelsäure einlaufen, welche mit 200 Liter Wasser verdünnt wird. Die Azimidonaphtalin-$\alpha$-disulfosäure scheidet sich zum Theil aus, der gelöste Antheil wird durch Aussalzen gewonnen. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln von schwach rother Farbe. Der Körper wird getrocknet und in ein Gemisch von 80 Kilogrm. Schwefel-

säure und 20 Kilogrm. Wasser bei 100° langsam eingetragen, wobei sich die Säure nach und nach unter Stickstoffentwickelung auflöst. Nach dem Eintragen wird 3 Stunden auf 170° erhitzt. Lässt man dann das Reactionsgemenge in eine wässerige Lösung von Chlorkalium einfliessen, so scheidet sich die gebildete $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H in Form ihres krystallisirten Kalisalzes aus.

Die Darstellung von $\vartheta$-Amidonaphtol geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 69458) durch Verschmelzen der $\vartheta$-Naphtylamin-$\beta$-monosulfosäure (Ber. 19, 2179; 21, 3276) mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei Temperaturen über 240°. 1) 10 Kilogrm. $\vartheta$-naphtylaminsulfosaures Natron, 25 Kilogrm. Wasser und 35 Kilogrm. Aetznatron werden 10 Stunden im Druckkessel auf 245 bis 250° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, kochend mit 100 Kilogrm. Salzsäure versetzt, filtrirt und das Amidonaphtol durch Zusatz von Glaubersalz oder Soda als schwer lösliches Sulfat bezw. freies Amidonaphtol abgeschieden. 2) 40 Kilogrm. Aetznatron, 8 Kilogrm. Wasser werden in einem offenen Schmelzkessel auf 260° erhitzt, 10 Kilogrm. $\vartheta$-naphtylaminsulfosaures Natron eingetragen und die Schmelze unter gutem Rühren so lange auf 250 bis 260° gehalten, bis eine mit überschüssiger Salzsäure aufgekochte und filtrirte Probe nach Zusatz von Soda keine Vermehrung des Niederschlages zeigt. Das $\vartheta$-Amidonaphtol ist schwer löslich in kaltem, mässig löslich in heissem Wasser. Es krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in farblosen flachen Prismen, die bei 206° schmelzen. In Alkohol ist es leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Es sublimirt in Nadeln und destillirt unter theilweiser Zersetzung.

Diamidonaphtalinsulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 70019). Zur Darstellung von $\alpha_1\,\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\alpha_3$-sulfosäure soll man die $\alpha_1\,\alpha_3$-Nitronaphtalinsulfosäure mit Salpetersäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure in $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalinsulfosäure überführen, diese in Form ihres Natron- oder Kalisalzes abscheiden und mit Reductionsmitteln in $\alpha_1\,\alpha_4\,\alpha_3$-Diamidonaphtalinsulfosäure überführen. 173 Kilogrm. $\alpha$-Nitronaphtalin werden in bekannter Weise in die Monosulfosäure übergeführt. Nach beendeter Sulfirung wird auf etwa 10° abgekühlt und langsam 150 Kilogrm. Salpeterschwefelsäure, enthaltend 63 Kilogrm. $HNO_3$, eingetragen. Hierbei wird die Temperatur von 15 bis 20° eingehalten. Man lässt 24 Stunden stehen und lässt dann das Nitrirgemisch in 3000 Liter Salzwasser einlaufen. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\alpha_3$-sulfosäure aus. Man filtrirt ab und wäscht mit Salzwasser aus, bis alle Mineralsäure entfernt ist. Die Dinitrosäure ist in reinem Wasser selbst in der Kälte leicht, in Salzwasser dagegen ziemlich schwer löslich. Zum Zwecke der Reduction wird die gewonnene Dinitrosäure am besten in 2000 Liter Wasser gelöst und diese Lösung mit Eisenspänen und etwas Essigsäure erwärmt. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaction wird das gelöste Eisen mit Soda ausgefällt und abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man

400 Kilogrm. Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat der Diamidosäure in farblosen glänzenden Nadeln vollständig aus.

Naphtylendiaminsulfosäure. Das Verfahren von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 70890) zur Darstellung von $\alpha_1$ $\alpha_2$-Naphtylendiamin-$\beta_1$-sulfosäure besteht darin, dass die $\alpha_1$ $\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure des Pat. Nr. 56563 in Lösung von Schwefelsäure nitrirt und die entstehende Nitronaphtylaminsulfosäure ($\alpha_1$ $\beta_1$) mit Reductionsmitteln behandelt wird. 24,6 Kilogrm. $\alpha_1$-naphtylamin-$\beta_1$-sulfosaures Natron werden in 120 Kilogrm. Schwefelsäure gelöst und bei höchstens 15° 15 Kilogrm. Salpeterschwefelsäure, enthaltend 6,3 Kilogrm. $HNO_3$ hinzugegeben. Das Gemisch wird nach einigen Stunden in etwa 1000 Liter Wasser eingetragen, wobei sich die Nitro-$\alpha_1$-naphtylamin-$\beta_1$-sulfosäure in Form gelber Flocken abscheidet. Die Nitrosäure ist schwer löslich in Wasser, sie liefert eine gleichfalls sehr schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Diazoverbindung. Das Natronsalz krystallisirt in gelben Blättchen. Die Säure hat Farbstoffeigenschaften und lässt sich auf Wolle mit rothgelber Farbe fixiren. Die abfiltrirte Nitrosäure wird in Wasser und der entsprechenden Menge Alkali gelöst und die Lösung in ein Reductionsgemisch von Eisen und Essigsäure eingetragen. Nach Vollendung der Reaction wird das gelöste Eisen mit Soda ausgefällt. Man filtrirt ab und fällt im Filtrat die gebildete Naphtylendiaminmonosulfosäure mit Salzsäure aus. Sie wird in Form farbloser kleiner Nadeln erhalten.

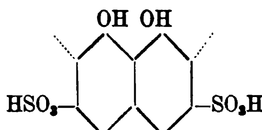
Die Darstellung von $\alpha_1$ $\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure geschieht nach L. Casella (D. R. P. Nr. 72584) durch Sulfiren der $\alpha_1$ $\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\alpha_3$-sulfosäure. 23,8 Kilogrm. $\alpha_1$ $\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\alpha_3$-monosulfosäure werden in 100 Kilogrm. Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Dann werden 15 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt hinzugegeben und 5 bis 6 Stunden auf 70 bis 80° erwärmt. Sobald eine Probe in Wasser klar löslich ist, wird die Sulfirungsmasse auf Eis gegossen. Es wird mit Kalk neutralisirt, die Lösung des Kalksalzes vom Gys getrennt und stark eingeengt. Aus dieser Lösung wird die freie Diamidonaphtalindisulfosäure mit etwa 200 Kilogrm. Salzsäure ausgefällt. Durch Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wird die Säure rein erhalten.

Die Darstellung von $\alpha_1$-Amido-$\beta_2$-naphtol-$\alpha_3$-sulfosäure geschieht nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 68232) durch Schmelzen von $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes Nr. 41957 mit Aetznatron bei 180 bis 200°. 30 Kilogrm. $\alpha$-naphtylamindisulfosaures Natron werden mit 60 Kilogrm. Aetznatron und 20 Kilogrm. Wasser bei 180 bis 200° so lange verschmolzen, bis die Masse so dick geworden ist, dass sie nur noch schwer gerührt werden kann, oder aber man schmilzt so lange, bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in Wasser bei Ansäuern mit Salzsäure eine Zunahme an ausgeschiedener Amidonaphtosulfosäure nicht mehr erkennen lässt. Alsdann schöpft man die Schmelze aus, löst in etwa 500 Liter Wasser und setzt so viel Salzsäure

bleibende saure Reaction eintritt. Die neue Säure scheidet sich
ıen Kryställchen aus; sie wird abfiltrirt und durch nochmaliges
in Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt.
aphtylendiaminsulfosäure von Dahl & Cp. (D. R. P.
157). 100 Kilogrm. $\alpha_1$-Amido-$\beta_3$-Naphtol-$\alpha_2$-monosulfosäure
in einem Druckkessel mit 80 Kilogrm. Ammoniaklösung von
spec. Gew. bei einer Temperatur von 170 bis 180° während 12
Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten besteht die blätterig kry-
sche Masse aus dem Ammoniaksalz der neu entstandenen Naphtyl-
insulfosäure. Die Säure kann, ohne weitere Reinigung, zur Dar-
g von Farbstoffen benutzt werden. Die freie Naphtylendiamin-
ure ($\alpha_1\ \beta_3\ \alpha_2$) ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser
r löslich und bildet ein weisses Pulver.
ioxynaphtalindisulfosäure der Farbwerke vorm.
ter Lucius & Brüning (D.R.P.Nr. 67563). Zur Darstellung
ıeuen Dioxynaphtalindisulfosäure soll man die im Pat. 56058 be-
ene Naphtosultondisulfosäure oder die entsprechende Naphtoltri-
ure bez. deren Salze mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung
uck auf Temperaturen von 170 bis 250° erhitzen. 17,9 Th. eines
, welche 6,65 Th. der Naphtoltrisulfosäure oder das Aequivalent
sultondisulfosaures Natron enthalten, werden bei etwa 100° mit
Th. Aetznatronlauge von 60 Proc. NaOH gemischt und auf 170 bis
so lange erhitzt, bis die Reaction beendigt ist, was sich durch ein
s Sinken der stark schäumenden und hochgestiegenen Schmelz-
zu erkennen gibt. Die Schmelze wird in heissem Wasser gelöst
it Salzsäure angesäuert. Aus der heissen Lösung krystallisirt das
aphtalindisulfosaure Natron theilweise, nach dem Erkalten der-
vollständig aus und wird durch Abfiltriren und Entfernen der an-
den Mutterlauge durch Waschen mit Kochsalzlösung in Form von
hweissen, glänzenden Blättchen erhalten.

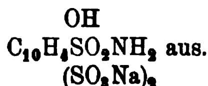
Das Verhalten der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure zu Diazoverbindungen
lt dieselbe zum Träger ganz besonderer Wirkung, indem derselben:
a) das Vermögen innewohnt, sich mit besonderer Leichtigkeit sogar in
ch saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen,
darum besonders werthvoll sind, weil sie infolge der Peristellung der
enthaltenen Hydroxyle mit Metallbeizen Lacke liefern, somit Beizenfarb-
von ganz ausgezeichneter Qualität sind;
b) weiter das Vermögen innewohnt, sich mit zwei gleichen oder verschie-
Molecülen Diazoverbindung zu verbinden, durch welche Eigenschaft man
bstoffen gelangt, welche, im saueren Bade gefärbt, blauschwarze, mit Beizen
t grünschwarze Töne erzeugen.
Bekanntlich konnten blauschwarze Farbstoffe seither nur aus Disazo-,
aber aus Diazoverbindungen hergestellt werden, und es kommt somit in
Falle durch die Eigenschaften der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure eine
besondere unerwartete Wirkung zu Stande. Derartige schwarze Farbstoffe
man auch nicht aus derjenigen Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man
Sulfuriren von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin gewinnt.
Offenbar spielt bei der letzteren Reaction der symmetrische Aufbau des
n Molecüls eine bedeutende Rolle, aus welchem hervorgeht, dass in der
Dioxynaphtalindisulfosäure zwei gleichwerthige, für Diazoverbindungen

leicht angreifbare o-Stellungen enthalten sind, die allen anderen bekannten Isomeren fehlen.




Diese wie angedeutet erhältlichen zwei Reihen von Farbstoffen sind sowohl als Säurestoffe, wie auch als Beizenfarbstoffe von Wichtigkeit, weil es mit Hülfe von verschiedenen Beizen gelingt, mit einem und demselben Farbstoff Nüancen zu erzielen, welche vom feurigsten Scharlachroth über Bordeaux, Marron und Violett bis zum tiefsten Blauschwarz heranreichen, das dem Blauholzschwarz an Schönheit gleich ist und dasselbe an Echtheit übertrifft. — Wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften werden diese Farbstoffe „Chromotrope" genannt und die nach vorliegendem Verfahren hergestellte Dioxynaphtalindisulfosäure wird deshalb kurz als „Chromotropsäure" bezeichnet.

Naphtoltrisulfosäuremonamid derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 69 518). 100 Th. naphtolsultondisulfosaures Natron werden mit 200 bis 300 Th. wässerigem Ammoniak von 20 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur angerührt; nach $^1/_4$ Stunde ist eine klare, hellgelb gefärbte Lösung entstanden und das Ammoniumdinatriumsalz des Naphtoltrisulfosäuremonamids gebildet. Man kann auch mit alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak arbeiten. (Vgl. Pat. 38 281.) Das Salz wird durch Alkohol aus der Lösung als ein citronengelbes Pulver gefällt und kann durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol in analysenreiner Form erhalten werden. Säuert man die concentrirte wässerige Lösung mit Salzsäure an und lässt stehen, so krystallisirt nach kurzer Zeit das Dinatriumsalz des Amids von der Formel



$$C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\SO_2NH_2\\(SO_3Na)_2\end{matrix}$$ aus.

Naphtoldisulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 71 494). Die α-Naphtylamindisulfosäure *ε* (Pat. 45 776) lässt sich glatt in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure verwandeln durch Erhitzen ihrer sauren Salze mit Wasser im Druckkessel auf hohe Temperaturen. Diese Reaction beruht darauf, dass die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, während die α-Sulfogruppe, deren Abspaltung man erwarten konnte, vollkommen intact bleibt. 10 Kilogrm. Naphtylamindisulfosäure *ε* (saures Natronsalz) werden z. B. mit 40 Kilogrm. Wasser 5 bis 8 Stunden auf 180° im Druckkessel erhitzt. Die entstandene α-Naphtoldisulfosäure wird durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen.

Naphtoltrisulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 71 495). Zur Darstellung der Naphtoltrisulfosäure des Pat. 56 058 soll man die sauren Salze der Naphtylamintrisulfosäure erhalten durch Nitrirung mit nachfolgender Reduction der Naphtalintrisulfosäure des Pat. 38 281 mit Wasser auf hohe Temperaturen erhitzen. 10 Kilogrm. Naphtylamintrisulfosäure (Dinatriumsalz) werden mit 40 Kilogrm. Wasser

5 bis 10 Stunden auf 180 bis 250° im Druckkessel erhitzt. Die entstandene Naphtoltrisulfosäure wird durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen.

Die Darstellung von $\alpha_1$ $\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure) geschieht nach Angabe der Farbenfabriken von Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 68 721 und 69 190) durch Erhitzen von $\alpha_1$ $\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder der Salze dieser Säure mit einer Alkalilauge, die nicht wesentlich über 10 Proc. Alkali enthält, auf Temperaturen bis 280°, oder durch Erhitzen der Salze der genannten Amidonaphtoldisulfosäure mit Wasser auf Temperaturen bis 280°. 15 Kilogrm. $\alpha_1$ $\alpha_4$-amidonaphtoldisulfosaures Natron werden in 150 Kilogrm. einer 5proc. Natronlauge gelöst und im geschlossenen Kessel 8 Stunden lang bei einem Druck von 22,5 Atm. auf 265° erhitzt. Nach dem Verjagen des Ammoniaks durch Auskochen säuert man die Schmelze mit Salzsäure an, wobei das saure Natronsalz der $\alpha_1$ $\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta$-disulfosäure ausfällt. Es ist nicht nothwendig, die $\alpha_1$ $\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure erst zu isoliren, sondern es kann direct die aus der $\alpha$-Naphtylamintrisulfosäure und concentrirter Alkalilauge erhaltene Schmelze nach dem Verdünnen mit Wasser unter Druck weiter erhitzt werden. — Dieselbe Sulfosäure des $\alpha_1$ $\alpha_4$-Dioxynaphtalins wird gebildet, wenn man die Diamidonaphtalindisulfosäure, welche aus Naphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch Nitriren und Reduciren gewonnen werden kann, demselben Verfahren unterwirft.

Dioxynaphtalinmonosulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 67 829). Die im Pat. 40 571 beschriebene Naphtoldisulfosäure S lässt sich durch Verschmelzen mit Alkalien leicht in eine neue Dioxynaphtalinmonosulfosäure überführen. Sie enthält die beiden Hydroxylgruppen in der $\alpha_1$ $\alpha_4$- oder Peri-Stellung. Zur Darstellung dieser neuen Sulfosäure soll man das Natronsalz der Naphtoldisulfosäure S etwa in 3 Th. Aetznatron bei ungefähr 250° eintragen und so lange bei dieser Temperatur verschmelzen, bis eine Probe beim Lösen in Wasser das Verschwinden der Fluorescenz der Naphtoldisulfosäure S anzeigt und die Farbstoffbildung in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen nicht mehr zunimmt. Beim Lösen der Schmelze in so viel Salzsäure, dass gerade eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht, fällt das saure Natronsalz der neuen Säure als schwerer Niederschlag aus. — Besser als in offenen Gefässen bildet sich die neue Dioxynaphtalinmonosulfosäure, wenn man das Verschmelzen in geschlossenen Gefässen unter Druck vornimmt. Man kann dann eine wesentlich verdünntere Natronlauge anwenden und erzielt schon mit einer 20 bis 30proc. Lauge gute Resultate. An Stelle der $\alpha$-naphtoldisulfosauren Salze kann man auch die Sultonsulfosäure oder deren Salze verwenden. Nach dem Verfahren erhält man nur die $\alpha_1$ $\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure, und zwar in quantitativer Ausbeute. — Diese $\alpha_1$ $\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure übertrifft in ihrem Verhalten gegen Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen, mit denen sie sich schon in saurer Lösung verbindet, alle bisher be-

kannten Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren, unter denen sie als die werthvollste erscheint, da die aus ihr darzustellenden Azofarbstoffe die noch fehlenden Lücken im Azofarbengebiet ausfüllen. So gibt sie bereits mit Diazobenzol und dessen Homologen prachtvolle fuchsinrothe Azofarbstoffe, welche sich in Klarheit der Nüancen dem Säurefuchsin ebenbürtig an die Seite stellen, dasselbe aber durch ihre wesentlich grössere Licht- und Luftechtheit übertreffen (Pat. 54116). — Mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und Dianisidins, sowie deren Homologen und Analogen entstehen sehr schöne grünblaue substantive Farbstoffe von grosser Lichtechtheit, welche auch Wolle im sauren Bade walkecht anfärben. Mit den Diazoazoverbindungen aus Sulfanilsäure und $\alpha$-Naphtylamin bezw. dessen Analogen bilden sich sehr werthvolle, Wolle im sauren Bade blau färbende Produkte. Die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure führt aber auch zu den ersten grünen Azofarbstoffen, wenn man sie mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper verbindet, welche $\alpha$-Amidonaphtoläther enthalten. Alle diese Azofarbstoffe zeichnen sich neben der Klarheit ihrer Nüancen und der vorzüglichen Lichtechtheit noch durch grosse Farbkraft und ein bedeutendes Egalisirungsvermögen aus, wie es bisher nur Farbstoffen mit basischen Gruppen (Azocarmin, Orseilleersatz und Echtgelb) eigenthümlich ist. — Infolge der in dieser $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure vorhandenen Peri-Stellung der Hydroxylgruppen besitzen die Farbstoffe auch die werthvolle Eigenschaft, mit Metalloxyden, vor allem mit Chromsalzen, walkechte Lacke zu geben, die durch ihre Nüance von den ursprünglichen Farbstoffen wesentlich verschieden sind.

Dioxynaphtalinmonosulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 71836). Zu derselben Säure gelangt man auch, wenn man die der $\alpha$-Naphtoldisulfosäure entsprechende Amidosäure, die $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure S des Pat. 40571, mit Kalium- oder Natriumhydrat auf Temperaturen über 200° erhitzt. Es wird hierbei nicht nur eine Sulfogruppe, sondern unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die Reaction verläuft ebenso glatt wie beim Verfahren des Pat. 67829, indem auch hier ausschliesslich die $\alpha$-Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins entsteht, ohne dass sich die isomere $\alpha_1\alpha_2$-Dioxynaphtalin-$\alpha_4$-sulfosäure in dem Endprodukt des Verfahrens nachweisen lässt. Es ist daher nicht nothwendig, die $\alpha$-Naphtoldisulfosäure S erst aus der $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure S herzustellen, sondern man kann direct die letztere Säure zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure verwenden. 50 Kilogrm. $\alpha$-naphtylamindisulfosaures Natrium werden mit 150 Kilogrm. 60proc. Natronlauge im Druckkessel 24 Stunden lang auf 250° erhitzt. Alsdann ist die Bildung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure vollendet. Die Schmelze wird in 500 Kilogrm. 18proc. Salzsäure gelöst und die Lösung erkalten lassen, wobei die Sulfosäure nahezu vollständig auskrystallisirt.

Naphtalinpolysulfosäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 70296). Zur Darstellung von Naphtalindisulfosäuren, Naphtalintrisulfosäuren und Naphtalintetrasulfosäuren soll man die Schwefelverbindungen (Sulfhydryle, Sulfide oder Disulfide) der Naphtalinmono-, -di- bez. -trisulfosäuren mit oxydirenden Mitteln behandeln. Zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure dient z. B. diejenige Disulfidverbindung, welche durch Einwirkung von diazotirter Naphtionsäure auf äthylxanthogensaures Kali, darauffolgendes Verseifen der zunächst entstehenden $\alpha$-Xanthogennaphtalinsulfosäure gewonnen wird (Journ. f. pr. Chem. 41. 219). 50 Kilogrm. dieses Naphtalinsulfonsäuredisulfids werden unter Zusatz von Soda bis zur stark alkalischen Reaction in etwa 600 Liter Wasser gelöst; zu der kalten Lösung lässt man eine Auflösung von 50 Kilogrm. Kaliumpermanganat in 1000 Liter Wasser unter Umrühren zufliessen, bis eine Rothfärbung längere Zeit ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde) bestehen bleibt. Dann wird aufgekocht, filtrirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Einengen mit der nöthigen Menge Chlorbaryumlösung (oder Chlorcalciumlösung) versetzt. Man erhält einen sandigen Niederschlag des Barytsalzes (oder Kalksalzes) der neuen Säure. Durch Kochen mit Sodalösung wird das erhaltene Salz in das Natronsalz übergeführt. Man kann die Abscheidung des Barytsalzes auch ersparen, wenn man die nach der Oxydation und Filtration erhaltene eingeengte Lösung direct aussalzt. Das Natronsalz der neuen Säure krystallisirt in schönen, ziemlich schwer löslichen Blättchen. Beim Verschmelzen mit Natron erhält man daraus die bekannte $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure mit allen ihren Eigenschaften, wodurch auch die Constitution der gewonnenen Naphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure nachgewiesen ist.

Phenylnaphtylaminsulfosäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 70349) erhält man durch Erhitzen von $\alpha$-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\alpha_1\beta_2$, $\alpha_1\alpha_3$, $\alpha_1\beta_3$, $\alpha_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_4$), $\beta$-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\beta_1\alpha_3$, $\beta_1\beta_3$, $\beta_1\beta_4$, $\beta_1\alpha_4$) oder von $\beta$-Naphtylamindisulfosäure R oder G mit Anilin und halogenwasserstoffsaurem Anilin auf höhere Temperaturen. 1 Th. $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4$-sulfosäure wird z. B. mit 3,5 Th. Anilin und 1 Th. salzsaurem Anilin etwa 10 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Das Reactionsprodukt behandelt man nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, kocht die abgeschiedene Säure mit verdünnter Sodalösung, bis der Geruch nach Anilin verschwunden ist, und filtrirt die Lösung ab. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie Phenyl-$\alpha_1$-naphtylamin-$\alpha_4$-sulfosäure aus. Durch Ueberführen in das Kalksalz, Umkrystallisiren desselben und Zersetzen mit einer Säure erhält man sie in reinem Zustande. Sie krystallisirt in farblosen Blättchen und ist in Wasser schwer löslich. In Natriumacetatlösung löst sie sich dagegen leicht auf. Man kann sie aus der Schmelze auch in der Weise isoliren, dass man mit verdünnter Natronlauge versetzt und das Anilin mit Wasserdämpfen übertreibt. Es bleibt dann eine Lösung des Natronsalzes zurück, aus welcher durch

Ansäuern die freie Phenylnaphtylaminsulfosäure abgeschieden und in der oben beschriebenen Weise weiter gereinigt werden kann.

Nach den Zusatzpat. 71 158 und 71 168 lassen sich an Stelle des Anilins mit demselben Erfolg auch Toluidine verwenden, wobei namentlich das p-Toluidin sehr gute Ausbeuten gibt. Das krystallwasserhaltige p-tolyl-$\alpha$-naphtylaminsulfosaure Natron $\alpha_1\alpha_4$ besitzt wie das entsprechende Phenylderivat die charakteristische Eigenschaft, schon bei Handwärme zu schmelzen.

10 Kilogrm. $\alpha$-Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1\beta_4$ werden mit 40 Kilogrm. Anilin und 0,5 Kilogrm. Benzoësäure 8 Stunden lang auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in der angegebenen Weise aufgearbeitet. — 10 Kilogrm. $\alpha$-Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1\alpha_4$ werden mit 40 Kilogrm. p-Toluidin ohne jeden weiteren Zusatz auf 140 bis 150° erhitzt. Nach etwa 10 Stunden ist die Reaction beendet. Zur Isolirung der entstandenen p-Tolylnaphtylaminsulfosäure $\alpha_1\alpha_4$ verfährt man wie im Beispiel des Hauptpatentes. Es wurde weiter gefunden, dass man auf analogem Wege auch die entsprechenden o-Tolylnaphtylaminsulfosäuren erhalten kann.

Naphtylendiaminmonosulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 72 222). Zur Darstellung einer $\beta_1\beta_3$-Naphtylendiaminmonosulfosäure bez. der Salze dieser Säure soll man die durch Behandeln von $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin mit Sulfirungsmitteln bei Temperaturen unter 50° entstehende $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure oder deren Salze mit Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Ammoniumsalzen auf höhere Temperatur erhitzen. 50 Kilogrm. $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin werden bei 5° in 200 Kilogrm. monohydratische Schwefelsäure langsam unter Umrühren eingetragen. Das Dioxynaphtalin löst sich und die Flüssigkeit wird nunmehr noch etwa 6 Stunden lang umgerührt, wobei die Temperatur etwas steigt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Dioxynaphtalinmonosulfosäure in zarten Nadeln ab, so dass zum Schluss die Masse zu einem steifen Brei erstarrt. Derselbe wird in 600 Liter Wasser allmählich eingegossen, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit nicht ins Kochen geräth. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Natriumsalz der neuen Säure in feinen Nadeln ab, die abfiltrirt, gepresst und getrocknet werden. Charakteristisch für die Säure ist, dass sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Sulfogruppe äusserst leicht wieder verliert und in Dioxynaphtalin zurückverwandelt wird. Behufs Ueberführung dieser Dioxynaphtalinsulfosäure in die entsprechende Naphtylendiaminsulfosäure werden 50 Kilogrm. dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron, 200 Kilogrm. 20proc. Ammoniak, 50 Kilogrm. Chlorammonium einen Tag lang auf 200° bei einem Druck von 15 bis 16 Atm. erhitzt. Nach dem Erkalten ist die ganze Schmelze fest durch ausgeschiedene derbe Krystalle des Natronsalzes der Naphtylendiaminmonosulfosäure. Sie wird mit etwa 800 Liter Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung mit der erforderlichen Menge Salzsäure angesäuert. Noch warm scheidet sich die freie Naphtylendiamin-

monosulfosäure als sandiges krystallinisches Pulver vollständig ab, welches nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen direct zur Farbstofffabrikation zu verwenden ist.

Naphtylamin- und Naphtoldisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 70857). Zur Herstellung der Nitronaphtalindisulfosäure $\alpha_4\alpha_1\alpha_2$ werden 100 Kilogrm. Barytsalz der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure in 600 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und dann mit 60 Kilogrm. Salpeterschwefelsäure von 25 Proc. $HNO_3$-Gehalt bei 10 bis 15° nitrirt. Man rührt noch einige Stunden, giesst alsdann die Lösung auf Eis, kalkt, filtrirt, versetzt mit Soda bis zur völligen Abscheidung des Kalks, filtrirt vom Calciumcarbonat ab und dampft das angesäuerte Filtrat ein, bis das Natronsalz der Nitrosäure auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren erhält man dieses Salz rein in ziemlich leicht löslichen gelben Nadeln. — Die erhaltene angesäuerte Lösung des nitronaphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosauren Natrons wird in bekannter Weise mit Eisenfeile o. dgl. behandelt. Nach beendeter Reduction wird aus der Lösung das Eisen durch Zusatz von Alkalien entfernt, abfiltrirt und im Filtrat die Amidosäure mittels einer Mineralsäure ausgefällt. Die Säure (bez. das saure Natronsalz) bildet farblose, ausserordentlich schwer lösliche Nädelchen. Charakteristisch für diese Säure ist, dass sie sich in Alkalien mit intensiv grüngelber Farbe löst. — 20 Kilogrm. Amidosäure werden in 300 Liter Wasser unter Zusatz von Alkali gelöst und die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit 4,2 Kilogrm. Natriumnitrit, in der fünffachen Menge Wassers gelöst, diazotirt. Aus der erhaltenen Lösung kann man die Diazoverbindung durch Zusatz von Kochsalz fast vollständig zur Abscheidung bringen; doch ist dies für die Darstellung der Sultonsulfosäure nicht nothwendig. Man kann vielmehr die schwefelsaure Lösung direct auf 90 bis 95° bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung erhitzen. Beim Erkalten krystallisirt das naphtosultonsulfosaure Natrium in farblosen Nadeln aus. Beim Versetzen der Mutterlauge mit Kochsalz fällt der Rest des Natriumsalzes aus. Die neue Naphtosultonsulfosäure ist isomer mit den in den Pat. 52724 und 57388 beschriebenen Säuren. Beim Erwärmen des naphtosultonsulfosauren Natriums mit Alkali in wässeriger Lösung entsteht eine tief rothgelb gefärbte Lösung von naphtoldisulfosaurem Natrium. Durch Ansäuern dieser Lösung und Zufügen von Kochsalz fällt das saure Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure krystallinisch aus.

Amidonaphtoldisulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 69722). Zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bez. der Salze dieser Säure, soll man die $\alpha$-Naphtylamintrisulfosäure ($\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4$) oder ihre Salze in Aetzalkalien bei 210° nicht übersteigenden Temperaturen verschmelzen. 1 Th. $\alpha$-naphtylamintrisulfosaures Natrium wird mit 2 Th. Aetznatron und etwas Wasser bei 180 bis 190° im offenen Tiegel verschmolzen, bis die Schmelze klar und dünnflüssig geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe blaurothe Fluorescenz zeigt. Aus der mit der berechneten Menge verdünnter Salz-

säure neutralisirten Schmelze scheidet sich das saure Natriumsalz der neuen Amidonaphtoldisulfosäure fast quantitativ in zarten Nädelchen ab. — Beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen verwendet man beispielsweise 1 bis 2 Th. einer 30 bis 40proc. Natronlauge auf 1 Th. des $\alpha$-naphtylamintrisulfosauren Salzes und erhitzt bis gegen 210°. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der oben angegebenen Art und Weise. Das saure Natriumsalz der neuen Säure ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich. Die Lösungen dieses Salzes werden durch ammoniakalische Silberlösung reducirt, durch Eisenchlorid- oder Chlorkalklösung braunroth gefärbt; auf Zusatz von mehr Chlorkalklösung tritt nahezu vollständige Entfärbung ein. Salpetrigsäure führt die neue Amidonaphtoldisulfosäure in ein Diazoderivat über. Ihre alkalischen Lösungen besitzen eine blaurothe Fluorescenz. Beim Erhitzen mit 5proc. Natronlauge unter starkem Druck spaltet sie Ammoniak ab und geht in eine Dioxynaphtalindisulfosäure über. Mit Diazobenzol und seinen Homologen liefert die neue Säure sehr blaustichige rothe, mit Tetrazoverbindungen werthvolle blaue Farbstoffe. Die Säure soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Monosulfosäure des Naphtohydrochinons derselben Farbenfabriken (D.R.P. Nr. 70867). 10 Kilogrm. $\beta$-Naphtochinon werden in Form einer 30proc. Paste bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Rühren allmählich in 30 Kilogrm. Natriumbisulfitlösung von 1,4 spec. Gew. eingetragen. Nachdem die vollständige Lösung eingetreten ist, überlässt man die Reactionsmasse einige Stunden sich selbst, filtrirt von geringen Mengen unlöslicher Flocken ab und versetzt mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 7,5 Kilogrm. Chlorkalium, worauf sehr bald die Ausscheidung des Kalisalzes der Säure beginnt.

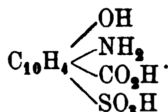
Naphtohydrochinonthiosulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 71314). Zur Darstellung von $\beta$-Naphtohydrochinonthiosulfosäure soll man $\beta$-Naphtochinon mit Lösungen von thioschwefelsauren Salzen oder mit Lösungen von Schwefel in schwefligsauren Salzen behandeln. 1,6 Kilogrm. in 10 Liter Wasser fein vertheilten $\beta$-Naphtochinons (1 Mol.) werden mit einer Lösung von 2,5 Kilogrm. Natriumthiosulfat (1 Mol.) in 10 Liter Wasser versetzt und unter gutem Umrühren 3 Kilogrm. 20proc. Essigsäure (1 Mol.) zugegeben. Das $\beta$-Naphtochinon geht schnell in Lösung. Man filtrirt von geringen Mengen ungelöster Substanzen ab und gewinnt so eine klare, etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche das neue Naphtohydrochinonderivat enthält. Sättigt man die Lösung mit Kochsalz, so krystallisirt nach einigem Stehen das Natriumsalz der Substanz in feinen, ein wenig grau gefärbten Nadeln aus. — Vortheilhafter ist es, die Säure in Form ihres schwerer löslichen und sehr schön krystallisirenden Kaliumsalzes zu isoliren, was man dadurch erreicht, dass man die Reactionsflüssigkeit statt mit Kochsalz mit Chlorkalium versetzt.

Naphtazarin derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 71386). 10 Kilogrm. gepulvertes $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin werden in 200 Kilogrm.

elsäuremonohydrat eingerührt; dazu wird unter Umrühren und man die Temperatur nicht über 40° steigen lässt, eine Schwefel-xydlösung, erhalten durch Lösen von 5 Kilogrm. Schwefel in ogrm. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt, n. Die Reaction ist sehr rasch beendet und das Ende derselben ch daran zu erkennen, dass man beim Eintragen einer Probe in Wasser eine prachtvoll blaue Lösung des schon früher (Ber. 4, 439) ebenen stickstoffhaltigen Zwischenproduktes erhält, welches beim n mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung in Naphta-bergeht. Man giesst nun in kaltes Wasser, filtrirt von abgeschie-Schwefel ab und erhitzt die Lösung zum Kochen, bis die ursprüng-laue Farbe in die rothe des Naphtazarins übergegangen ist. Man rkalten, sammelt das abgeschiedene, reine Naphtazarin auf einem und wäscht mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction aus.

ur Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoë-n werden von der Gesellschaft für chemische Industrie P. Nr. 69357) die Monosulfosäuren der $\beta$-Naphtolcarbonsäure vom lzpunkt 216° mit Alkalien im offenen Kessel oder unter Druck molzen. 100 Th. $\beta$-Oxynaphtoëmonosulfosäure S werden z. B. in des neutralen Natronsalzes bei 180° in 200 Th. geschmolzenes li oder Aetznatron eingetragen und die Schmelze so rasch, als es häumen gestattet, auf 220° erhitzt und 1 bis 2 Stunden auf einer ratur von 220 bis 240° erhalten. Eine angesäuerte Probe gibt ichliche Mengen einer ätherlöslichen Säure ab. Man trägt die te Schmelze in ein Gemisch von 400 Th. Salzsäure und 400 Th. r ein, saugt nach dem Erkalten die ausgeschiedene Säure ab und llisirt dieselbe aus Alkohol um. — Die neue Dioxynaphtoësäure S aus Alkohol krystallisirt, schöne gelblich gefärbte Nadeln, welche va 265 bis 267° unter Zersetzung schmelzen.

ur Darstellung einer $\beta$-Amidooxynaphtoëmono-säure wird von derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 69740) Amidonaphtoëdisulfosäure, welche man durch Einwirkung von niak auf die in Pat. 67000 beschriebene $\beta$-Oxynaphtoëdisulfosäure mit Aetzalkalien in offenen Gefässen oder unter Druck erhitzt. . der $\beta$-Amidonaphtoëdisulfosäure werden mit 20 Th. Aetznatron etzkali und 5 Th. Wasser während 1 bis 2 Stunden bei 200 bis verschmolzen, bis das Aufschäumen der Schmelze nachgelassen hat ine Probe beim Ansäuern reichliche Mengen der neuen Säure ab-et. Die Reactionsdauer richtet sich nach der Temperatur und der des angewendeten Alkalis. Statt im offenen Kessel kann die lze auch unter Druck ausgeführt werden. Man trägt die erkaltete lze in verdünnte warme Salzsäure oder Schwefelsäure ein, wobei ue $\beta$-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure als grauweisse krystallinische abgeschieden und durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser nem Zustand gewonnen wird. Ihre Zusammensetzung entspricht ormel:



Dioxynaphtoëmonosulfosäure derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 67000). Zur Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosure bez. deren Alkalisalze, soll man die $\beta$-Oxynaphtoëdisulfosäure, welche durch Sulfirung der $\beta$-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° erhalten wird, mit Aetzalkalien mit oder ohne Druck bei Temperaturen von 180 bis 270° erhitzen.

Farbstoffe des Amidophenolphtaleïns der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 69074). Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpat. 44002 die m-Amidophenole durch monoalkylirte Derivate des homologen m-Amidokresols (o-Amido-p-kresols) von der Formel: $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{2}{(NHR)}\overset{4}{(OH)}$ insbesondere Monomethyl- und Monoäthyl-o-amido-p-kresol, so erhält man bei der Condensation mit Phtalsäureanhydrid neue Rhodaminfarbstoffe, die Monomethyl- bez. Monoäthyl-o-amido-p-kresolphtaleïne, welche als höhere Homologe der symmetrischen Dialkylrhodamine des Pat. 48731 erscheinen und daher als Dialkylhomorhodamine bezeichnet werden können. Die Monoalkyl-o-amido-p-kresolphtaleïne werden durch weitere Alkylirung in neue werthvolle Farbstoffe übergeführt.

Ueberführung von Rhodaminen in höher alkylirte blaustichigere Farbstoffe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 71490). Zur Ueberführung der Tetramethyl- und Tetraäthylrhodamine der Phthalsäure und Bernsteinsäure in blaustichigere Farbstoffe, wird ein Gemisch des betreffenden Rhodamins und eines Alkohols, wie Methyl-, Aethyl-, Isoamyl, Benzylalkohol oder Glycerin, mit einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme so lange behandelt, bis keine Zunahme an blaustichigerem Farbstoff mehr bemerkbar ist. 1 Kilogrm. Tetraäthylrhodaminbase (Phtalsäurereihe) oder ein Salz derselben wird in 2 Kilogrm. Aethylalkohol eingerührt und das Gemisch mit 1,5 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure allmählich versetzt. Die entstandene Lösung wird auf dem Wasserbad etwa 8 Stunden lang erhitzt, alsdann in 20 Liter Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit Soda neutralisirt und der Farbstoff aus der Lösung durch Zusatz von Kochsalzlösung gefällt, die Lösung von der syrupösen Abscheidung abgegossen, letztere in heissem Wasser gelöst und erneut ausgesalzen. Man erhält den Farbstoff wiederum zunächst in syrupöser Form, beim Trocknen bei etwa 50° jedoch wird derselbe allmählich fest und pulverisirbar. Will man etwa noch vorhandenes, unverändert gebliebenes Rhodamin entfernen, so schüttelt man die mit Soda vorsichtig alkalisch gemachte Lösung mit Benzol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel aus, welches der Hauptsache nach nur die Rhodaminbase aufnimmt, während der neue Farbstoff zufolge seiner grösseren Basicität

wässerigen Lösung bleibt und aus dieser durch Kochsalz unter
von wenig Salzsäure abgeschieden wird. Der neue Farbstoff bildet
nzefarbenes bez. grünglänzendes Pulver, welches dem Tetraäthyl-
ıin ähnlich ist, sich aber davon durch die blauere Nüance der damit
lbaren Färbungen und die grössere Affinität zur thierischen und
ichen Faser unterscheidet. Durch längere Einwirkung von Alkali
wässerige Lösung des Farbstoffes tritt Rückbildung von Rhodamin
- 2) 1 Kilogrm. fein gepulvertes Tetramethylbernstein-
rhodamin (Chlorzinkdoppelsalz) wird in 5 Kilogrm. Methyl-
l eingetragen und die Mischung in der Kälte mit trockenem Salz-
as gesättigt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wird auf dem
bad der grösste Theil der Salzsäure und des Alkohols entfernt,
ickstand in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit
lz und erforderl. etwas Chlorzink gefällt. Statt in der Kälte leitet
sser in die auf dem Wasserbad befindliche Lösung mehrere Stunden
lange trockenes Salzsäuregas ein, bis die Bläuung nicht mehr
nt. Von etwa unverändertem Bernsteinsäurerhodamin kann der
arbstoff durch Zusatz von etwas Salzsäure zur verdünnten wässe-
Lösung getrennt werden, wodurch ersteres ausgeschieden wird
eim Erkalten und Stehen auskrystallisirt. Der Farbstoff hat im
satz zum Bernsteinsäurerhodamin gute Affinität zu Wolle und
und auch zu ungebeizter Baumwolle ist die Affinität beträcht-
esteigert. — Ersetzt man das Tetraäthylrhodamin der Phtalsäure
Tetramethylbernsteinsäurerhodamin bez. umgekehrt,
lurch andere tetraalkylirte Rhodamine (Tetramethylphtalsäure-
ıin, Tetraäthylbernsteinsäurerhodamin), so werden entsprechende
offe erhalten. In gleicher Weise kann in den obigen Beispielen
thyl- durch Methylalkohol (bez. umgekehrt) ersetzt oder an deren
ein anderer einwerthiger Alkohol, wie Isoamylalkohol oder Benzyl-
, verwendet werden. — In allen Fällen sind die entstandenen
offe von blauerer Nüance als die Ausgangsstoffe, jedoch sind die
ichem Ausgangsmaterial durch die Einwirkung der verschiedenen
le entstandenen Farbstoffe von jenem weit mehr als unter einander
ieden. Während die aus Tetraäthylphtalsäurerhodamin erhaltenen
lderivate zunächst in Form von Syrupen bez. Harzen erhalten
, sind die Derivate der entsprechenden Tetramethylverbindung
grössere Neigung zu krystallisiren ausgezeichnet. — 3) Auch mit
erthigen Alkoholen, wie Glycerin, können ähnliche Farbstoffe er-
werden, wie folgendes Beispiel zeigt: 1 Kilogrm. Tetraäthylphtal-
hodamin wird in 10 Kilogrm. Glycerin durch Erwärmen gelöst
n die im Wasserbad befindliche Lösung trockenes Salzsäuregas
e Stunden bez. so lange eingeleitet, bis die genommenen Proben
weitere Zunahme der Bläuung mehr aufweisen. Man giesst in
r, neutralisirt mit Soda, fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus und
erforderlichenfalls durch Umlösen. Derselbe bildet ein bronze-
ndes Pulver und ist dem mit Aethylalkohol dargestellten Farbstoff

sehr ähnlich. Von den nach den vorbesprochenen Beispielen dargestellten Farbstoffen haben die folgenden die beigefügten Färbungen ergeben:

| | | Auf tannirte Baumwolle |
|---|---|---|
| Tetraäthylphtalsäurerhodamin | und Methylalkohol | rothviolett |
| " | " Aethylalkohol | " |
| " | " Iso-Amylalkohol | " |
| " | " Benzylalkohol | " |
| " | " Glycerin | " |
| Tetramethylphtalsäurerhodamin | und Methylalkohol | bläulich roth |
| " | " Aethylalkohol | " |
| Tetramethylbernsteinsäurerhodamin | und Methylalkohol | gelbstichig roth |
| " | " Aethylalkohol | " " |
| " | " Iso-Amylalkohol | " " |
| " | " Glycerin | " " |
| Tetraäthylbernsteinsäurerhodamin | und Methylalkohol | roth. |

Sulfurirung des $\alpha$-Naphtylamins untersuchte H. Erdmann[1]). Er zeigt, dass durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf $\alpha$-Naphtylamin bei 130° rasch 1-Naphtylamin-4-sulfosäure (Naphthionsäure) entsteht, aber beim längeren Erhitzen auf 130° wieder bis auf einen kleinen Rest verschwindet: und zwar tritt in dem Maasse, als die 1.4-Säure verschwindet, die 1-Naphtylamin-5-sulfosäure als Hauptprodukt auf, aber auch diese verschwindet wieder theilweise, sodass sich das Produkt schliesslich nicht unbeträchtlich mit der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure anreichert. Derselbe[2]) beschreibt die Naphtylaminmonosulfosäuren.

Periabkömmlinge des Naphtalins beschreibt R. Meldola[3]).

Constitution des Naphtylroths untersuchten O. Fischer und E. Hepp[4]), desgl. das Fluoresceïnanilid[5]); letzteres ist farblos.

Fluoresceïn ist nach Versuchen von R. Meyer und H. Hoffmeyer[6]) Dioxyfluoran, dessen Constitution nunmehr festzustellen ist.

Abkömmlinge des Phenolphtaleïns und Fluoresceïns untersuchten A. Haller und A. Guyot[7]).

4. **Anthracenfarbstoffe.** Zur Herstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon erhitzt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 67102 und 71435) 10 Kilogrm. reines Di-o-nitroanthrachinon (Ber. 16, 363) mit 50 bis 100 Kilogrm. Schwefelsäure von 40 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid auf 100 bis 130° während 3 Stunden und scheidet den ent-

1) Liebig's Annal. 275 S. 192.
2) Liebig's Annal. 275 S. 262.
3) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 1054.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2235.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2236.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1385.
7) Compt. rend. 116 S. 479.

nen Farbstoff durch Eingiessen in Wasser und Zusatz von Koch-
b. Derselbe bildet nach dem Trocknen ein schwarzes, metall-
ndes Pulver, welches sich in Wasser mit schmutzig rother, in
mcarbonat mit schmutzig blauvioletter, in Natronlauge mit schmutzig
lauer Farbe löst. Man trägt den trockenen Farbstoff alsdann in
hnfache Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. ein und erhitzt
30° während 5 Stunden bezw. so lange, bis das entstandene Pro-
n Wasser unlöslich geworden ist. Man giesst alsdann die Schmelze
sser, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser aus.
erhaltene Farbstoff kann in Pastenform oder nach Ueberführung
Alkalisalz zum Färben und Drucken verwendet werden
lbe bildet in trockener Form ein dunkles metallglänzendes Pulver,
es sich in Alkohol und in Eisessig mit rother Farbe und gelber
escenz, in Natronlauge mit blauer, desgleichen in Schwefelsäure
6° B. mit violettblauer Farbe und starker braunrother Fluorescenz
Aus Eisessig kann derselbe in Nadeln krystallisirt erhalten werden,
e stickstoff- und schwefelfrei sind. In erwärmtem Anilin löst er
nit schön himbeerrother Farbe auf. — Vereinigt man diese Dar-
ng des Przibram'schen Farbstoffes mit der darauf folgenden
führung in das neue Produkt zu einer zusammenhängenden Opera-
n ähnlicher Weise, wie dies im Pat. 46654 für die Darstellung des
ingrüns beschrieben ist, so erhält man einen dem vorigen sehr ähn-
Farbstoff. In diesem Falle wird die aus 10 Kilogrm. (1·4′)-Di-o-
nthrachinon und 50 bis 100 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure
tene Schmelze nicht in Wasser gegossen, sondern mit 100 Kilogrm.
efelsäure von 66° B. verdünnt, das Gemisch bis zum Eintritt der
lichkeit in Wasser auf 130° erhitzt und dann wie oben verarbeitet.
as grünere Produkt erhält man am zweckmässigsten durch eine Ab-
ung des Pat. 6526, indem man das (1·4′)-Di-o-nitroanthrachinon
iner minder stark rauchenden Säure bei entsprechend erhöhter Tem-
ır behandelt. Das so aus 10 Kilogrm. 1·4′-Di-o-nitroanthrachinon
100 Kilogrm. Schwefelsäure von etwa 12 Proc. Gehalt an freiem
drid durch Erhitzen auf schliesslich 160° erhaltene Schmelze wird
asser gegossen und der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz abge-
den. Derselbe bildet nach dem Trocknen ein schwarzes, metall-
endes Pulver, welches sich in Wasser mit violettrother, in Natrium-
nat mit violettblauer, in Natronlauge mit blauer, in concentrirter
vefelsäure mit violetter Farbe löst. Man trägt den trockenen Farb-
alsdann in die zehnfache Menge Schwefelsäure von 66° B. ein und
zt auf 130° während 5 Stunden bezw. so lange, bis das entstehende
ukt in Wasser unlöslich geworden ist. Alsdann giesst man die
nelze in Wasser, filtrirt und wäscht aus. Der so erhaltene Farbstoff
chromgebeizte Wolle in schönen violettblauen Tönen.

Anthracensulfosäure erhält die Société anonyme des
ières colorantes et produits chimiques de St. Denis
R. P. Nr. 72226) durch directe Sulfurirung von hochproc. Anthracen

mittels Schwefelsäure von unter 66° B. gelegener Concentration bei über 100° liegenden Temperaturen. In einen mit Rührwerk versehenen Druckkessel trägt man: 100 Kilogrm. Anthracen von hohem Gehalt (75- bis 85proc.) und 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 53° B. ein. Man erhitzt allmählich auf 120° und hält es einige Stunden hindurch auf einer Temperatur von 120 bis 135°, bis eine Probe das fast vollständige Verschwinden des Anthracens anzeigt. Das genannte Gemenge wird alsdann mit 1000 Liter kochendem Wasser verdünnt, mittels Natriumcarbonat neutralisirt und der Krystallisation überlassen. Das Natriumsalz der Monosulfosäure, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, krystallisirt als grünlich schillernde Masse heraus. Diese Masse bringt man auf ein Filter, um sie von dem löslichen Theil zu trennen, und es genügt dann ein einfaches Umkrystallisiren des auf dem Filter verbliebenen Theiles in heissem Wasser, um die Anthracenmonosulfosäure als sehr reines Natriumsalz, nur mit einer kleinen Menge nicht zersetzten Anthracens gemischt, zu erhalten. Es wurde festgestellt, dass die vorliegende Anthracenmonosulfosäure sich durch Oxydation, sei es mittels Chromsäure oder Salpetersäure bezw. der Nitrate, in Anthrachinonmonosulfosäure und später in Alizarin bei fast quantitativer Ausbeute umwandelt. Das so erhaltene Alizarin soll ausserordentlich rein sein.

Oxydationsprodukte des Alizarins derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 67061). Zur Darstellung von beizenfärbenden Schwefelsäureäthern neuer Oxyanthrachinone soll man die im Hauptpat. (60855) angeführten Alizarinfarbstoffe durch Oxyflavopurpurin, Oxyanthrapurpurin sowie durch Anthrarufin ersetzen. 10 Kilogrm. trockenes Flavopurpurin, 8 Kilogrm. trockene Arsensäure und 150 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. werden etwa 3 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Darauf giesst man die Schmelze in 1000 Liter Wasser, kocht auf, filtrirt und wäscht neutral. Zur weiteren Reinigung wird aus dem so erhaltenen Produkt das Oxyflavopurpurin durch eine kochende Lösung von Alaun oder Aluminiumsulfat ausgezogen und aus dieser Lösung durch Kochen mit Schwefel- oder Salzsäure wieder abgeschieden. Bei der Anwendung von Braunstein als Oxydationsmittel werden beispielsweise 10 Kilogrm. trockenes Flavopurpurin in 150 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in diese Lösung unter kräftigem Umrühren 6 Kilogrm. fein gemahlener Braunstein eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Reactionstemperatur 40 bis 50° nicht übersteigt. Die Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen, aufgekocht, der Niederschlag von Oxyflavopurpurin abfiltrirt und gewaschen. — Die mit Oxyflavopurpurin auf gebeizter Wolle erzielten Färbungen sind bedeutend blauer als die mit Flavopurpurin erhaltenen. Auf gebeizter Baumwolle tritt der „Purpurincharakter“ besonders auf Eisen- und schwacher Thonerdebeize scharf hervor. Ersetzt man in den für die Darstellung des Oxyflavopurpurins gegebenen Beispielen das Flavopurpurin durch Anthrapurpurin, so erhält man das Oxyanthrapur-

purin. Letzteres unterscheidet sich vom Anthrapurpurin in ähnlicher Art und Weise wie Oxyflavopurpurin vom Flavopurpurin.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 67063 geht das Oxychrysazin (Oxyanthrarufin) ebenfalls nach dem Verfahren des Hauptpatentes in einen Farbstoff der Alizarinbordeauxreihe über. Die Darstellung dieser Oxydationsprodukte erfolgt nach den im Hauptpat. gemachten Angaben; man verwendet für das Alizarin die gleiche Menge Erythrooxyanthrachinon oder Oxychrysazin.

Ersetzt man nach dem ferneren Zusatzpat. 69013 die Oxyanthrachinone durch das durch Condensation von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit Gallussäure entstehende Pentaoxyanthrachinon (Ber. 19. 751), so erhält man einen neuen Alizarinfarbstoff, der im Gegensatz zum Ausgangsprodukt werthvolle Färbeeigenschaften zeigt. Man trägt 10 Kilogrm. trockenes Pentaoxyanthrachionon in 200 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt ein und lässt die Mischung bei einer Temperatur von etwa 30° einen Tag stehen. Alsdann giesst man das Reactionsgemisch auf Eis, kocht auf, filtrirt den Niederschlag ab, löst ihn in Natronlauge, versetzt die so erhaltene Lösung kochend mit Salz- oder Schwefelsäure, sammelt den abgeschiedenen Farbstoff auf einem Filter und wäscht ihn aus. Man erhält so das Produkt in Form einer braunen Paste, welche sich in Sodalösung mit rother, in Ammoniak mit blaurother, in Natronlauge mit violetter Farbe löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violett. Thonerdebeizen färbt der neue Farbstoff rothviolett, Chrombeizen violett an [1]).

Nitrooxyanthrachinonfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 70782). Die in Pat. 60855, 64418 und 66153 beschriebenen Polyoxyanthrachinone können durch Einwirkung von starker Salpetersäure in neue, wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden. 10 Kilogrm. trockenes Alizarinbordeaux werden in 100 Kilogrm. Eisessig vertheilt; man lässt unter Kühlung und gutem Umrühren 30 Kilogrm. Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. zufliessen. Nach 12- bis 18stündigem Stehen ist die Reaction beendet. Der neue, wasserlösliche Farbstoff hat sich in fester Form abgeschieden und kann durch Filtration gewonnen werden. Bei Anwendung von Alizarinpenta- oder Hexacyanin (Pat. 66153) oder von Hexaoxyanthrachinon (Pat. 64418) ist das Verfahren das gleiche, nur geht hier die Reaction leichter vor sich. Auf 10 Kilogrm. Substanz braucht man nur 7,5 bis 15 Kilogrm. Salpetersäure, auch ist hier die Reaction bereits nach 6 bis 10 Stunden beendet.

Beizenfärbende Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 70234 u. 71306). 10 Kilogrm. trockenes Alizarinbordeaux werden in 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und nach den Angaben des Pat. 66153 Vorsichtsmaassregeln mit 10 Kilogrm. Braunstein oxydirt. In die so erhaltene schwefelsaure Lösung des in Pat.

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 207 u. 439.

66153 als Chinon des Pentacyanins bezeichneten Farbstoffes werden nach und nach 10 Kilogrm. Salicylsäure eingetragen, indem man die Temperatur nicht über 25° steigen lässt. Die Reaction gibt sich durch die Aenderung der Farbe der schwefelsauren Lösung von Blau in Blaugrün zu erkennen. Durch Umrühren befördert man die Reaction und giesst nach etwa 18 Stunden die Masse in 2000 Liter Wasser, kocht auf, filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht neutral. Durch Lösen in Natronlauge, Filtriren der alkalischen Lösung und Ausfällen mit einer Säure wird das neue Produkt weiter gereinigt. So dargestellt, bildet es eine dunkelviolette Paste, welche sich in Ammoniak mit blauvioletter, in Natronlauge mit grünblauer Farbe löst. Besonders charakteristisch sind die rein blaugrüne Farbe und das Absorptionsspectrum seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Beizen färbt es in blaueren bezw. grüneren Tönen an als das in Pat. 66153 beschriebene Pentacyanin. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das neue Produkt erhält man einen neuen sehr schönen blaugrünen Farbstoff. — Ersetzt man in obigem Beispiele die Salicylsäure durch die entsprechenden Mengen Phenol, Kresol, Resorcin, Hydrochinon, α- oder β-Naphtol, p-Oxybenzoësäure, Kresolcarbonsäure oder Naphtolcarbonsäure, so erhält man Farbstoffe, welche ganz ähnliche Eigenschaften besitzen und Chrombeizen alle mehr oder weniger grünstichig blau anfärben. — Ganz wie das Chinon des Pentacyanins verhält sich auch das Chinon des Hexacyanins des Pat. 66153. Die vom Hexacyanin abstammenden Farbstoffe geben im allgemeinen etwas grünstichigere Töne als die entsprechenden Abkömmlinge des Pentacyanins. Desgleichen gibt das in Pat. 68113 beschriebene Chinon aus dem Hexaoxyanthrachinon des Pat. 64418 mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren Condensationsprodukte, welche grosse Aehnlichkeit mit den Derivaten des Hexacyanins zeigen. — 10 Kilogrm. trockenes Alizarinindigblau werden in 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur 5 Kilogrm. fein gepulverter Braunstein eingetragen. Die Farbe der Lösung geht dabei allmählich von blau in grün über, und wenn sich keine weitere Aenderung der Farbe mehr bemerkbar macht, giesst man das Reactionsgemisch auf Eis und stumpft die Hauptmenge der Säure durch Zusatz von Alkali ab, so zwar, dass eine wesentliche Temperaturerhöhung dabei nicht eintritt. Das Chinon scheidet sich ab und kann durch Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser isolirt werden. — 10 Kilogrm. trockenes Dioxyalizarinblau werden in 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und nach der in Pat. 68113 beschriebenen Methode mit 5 Kilogrm. Braunstein zu dem Anthradichinon oxydirt. Man trägt hierauf 10 Kilogrm. Salicylsäure ein, lässt bei einer Temperatur zwischen 20 und 30° etwa 18 Stunden lang unter öfterem Umrühren stehen, giesst dann in Wasser, filtrirt ab und wäscht neutral. Der so erhaltene Farbstoff färbt Chrombeizen in blaugrauen Tönen an. — Verwendet man an Stelle des Dioxyalizarinblaus 10,5 Kilogrm. Alizarinindigblau, so gelangt man zu einem Farbstoff mit den gleichen Färbeigenschaften.

Farbstoffe aus Alizarin-Bordeaux der Fabriken vorm. ayer & Cp. (D. R. P. Nr. 68113). Nach Zusatzpat. zu 62018 92. 533) soll man das im Pat. 58480 beschriebene Chinolinderivat lizarinbordeaux in saurer Lösung oder das Hexaoxyanthrachinon 64418) in saurer oder alkalischer Lösung durch Oxydation in toffe der Klasse der Anthradichinone verwandeln. Zur Ueberng der Anthradichinone in die entsprechenden Hydrochinone, also s Chinolinderivat des Alizarinbordeaux bez. das Hexaoxyanthran des Pat. 64418, soll man diese Anthradichinone mit Wasser oder nnten Säuren erhitzen, oder mit Reductionsmitteln, wie z. B. efliger Säure oder deren Salzen, behandeln. — 10 Kilogrm. trockenes alizarinblau werden z. B. in 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 3. gelöst und bei einer Temperatur zwischen 20 und 30° 5 Kilogrm. gepulverter Braunstein eingetragen. Der Verlauf der Reaction gibt an dem Uebergang der blauen Farbe der Schwefelsäurelösung des olinderivates in die grüne des Chinons zu erkennen. Beim Einen der Reactionsmasse in Eis erhält man eine tiefrothe Lösung; Abstumpfen der Hauptmenge der freien Schwefelsäure mittels li, wobei man durch Eiskühlung jede Temperaturerhöhung vermeiden , scheidet sich das Chinon als braunrother Niederschlag ab, der abt und mit Eiswasser gewaschen wird. Das so erhaltene Chinon sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner, in verdünnter e in der Kälte schon leicht mit rother Farbe.

Alizarincyanine und deren Chinone erhalten dieselben benfabriken (D.R.P. Nr. 68114) aus Oxychrysazin[1]). 10 Kilo- Oxychrysazin werden in 200 Kilogrm. Schwefelsäure gelöst und r gutem Umrühren 12 Kilogrm. fein gepulverter Braunstein von Proc. $MnO_2$-Gehalt eingetragen, indem man die Temperatur nicht 20 bis 25° steigen lässt. Man giesst hierauf die Schmelze in ser, reducirt das abgeschiedene Zwischenprodukt (Anthradichinon) Schwefligsäure und verfährt im Uebrigen, wie es im Pat. 66153 egeben ist. Um aus dem Oxychrysazin direct die Chinone der aoxyanthrachinone zu erhalten, verwendet man in obigem Beispiel a 16 Kilogrm. Braunstein und hält die Temperatur auf etwa 50 bis . Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe heraus, giesst dieselbe Vasser, versetzt mit Natriumbisulfit, kocht auf, filtrirt ab und löst Rückstand in concentrirter Schwefelsäure. Sobald eine derart aufrbeitete Probe im Spectroskop die Linien des Alizarinpentacyanins it mehr zeigt, ist die Oxydation als beendet anzusehen. — Die Abeidung der Chinone und ihre Ueberführung in die Hydrochinone xaoxyanthrachinone) geschieht in der im Pat. 66153 angegebenen ise. — Auch bei Anwendung von Arsensäure bezw. Schwefelsäure in als Oxydationsmittel verhält sich das Oxychrysazin analog dem zarinbordeaux. Es entstehen hierbei hauptsächlich Hexaoxyanthra-

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 406, 438 u. 492.

chinone, und zwar in grösserer Menge dasjenige des Pat. 64418, in verhältnissmässig geringerer Menge das Alizarinhexacyanin. — Zur Oxydation mit Arsensäure werden 10 Kilogrm. Oxychrysazin, 150 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. und 17 Kilogrm. Arsensäure etwa 4 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und umgelöst. — Zur Oxydation mit Schwefelsäure allein werden 10 Kilogrm. Oxychrysazin und 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° so lange auf etwa 190 bis 200° erhitzt, bis sich die Farbe einer mit concentrirter Schwefelsäure verdünnten Probe nicht mehr ändert. Durch Eingiessen der Schmelze in Wasser, Abfiltriren des Niederschlages und Umlösen erhält man den Farbstoff. — Das Gemisch der Hexaoxyanthrachinone, welches man aus Oxychrysazin erhält, kann durch Umkrystallisiren aus Schwefelsäure oder Alkohol oder auch mit Hülfe der Hexaacetylverbindungen in die beiden isomeren Hexaoxyanthrachinone (Pat. 64418) und in Alizarinhexacyanin zerlegt werden. Das beschriebene Verfahren zur Oxydation des Oxychrysazins ist das erste Beispiel für die directe Oxydation eines Trioxyanthrachinons zu Penta- und Hexaoxyanthrachinonen (sogen. Alizarincyaninen), indem diese Alizarincyanine bisher nur aus Tetraoxyanthrachinonen (Alizarinbordeaux, Purpurinbordeaux u. s. w.) erhalten werden konnten, welche selbst erst durch Oxydation von Di- und Trioxyanthrachinonen mittels Schwefelsäureanhydrid gewonnen wurden.

Nach den ferneren Zusatzpat. 68123 u. 69842 kann das Anthrachryson auch durch andere Sauerstoff abgebende Substanzen zu werthvollen Farbstoffen aus der Reihe der Alizarincyanine oxydirt werden, so z. B. durch Braunstein oder Bleisuperoxyd. Man kann entweder die Oxydation bei höherer oder aber bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur vornehmen. — Zur Darstellung von Anthradichinonen (Chinonen von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine) soll man an Stelle von Alizarinbordeaux hier Anthrapurpurin, Oxyanthrapurpurin, Flavopurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure oder Anthrarufin in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Braunstein, Bleisuperoxyd u. s. w., bei Temperaturen von 0 bis 60° behandeln. 10 Kilogrm. dieses trockenen Oxyanthrapurpurins werden z. B. in 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in die erhaltene Lösung bei 60 bis 70° 15 Kilogrm. gemahlener Braunstein von 90 Proc. $MnO_2$-Gehalt vorsichtig und unter gutem Umrühren eingetragen. Hierauf wird die Reactionsmasse, welche das Chinon des Alizarinhexacyanins enthält, in 100 Liter Wasser gegossen, mit 10 Kilogrm. Natriumbisulfitlauge von 34° B. versetzt, aufgekocht, der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. Zur Reinigung löst man den so erhaltenen rohen Farbstoff in einer Auflösung von 5 Kilogrm. calcinirter Soda in 1000 Liter kochenden Wassers, filtrirt diese alkalische Lösung und fällt das Alizarinhexacyanin aus derselben durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure aus.

Alizarincyanine derselben Farbenfabriken. Nach dem weitern Zusatzpat. 69 933 werden 10 Kilogrm. β-Nitroflavopurpurin in 300 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und unter gutem Umrühren 16 Kilogrm. fein gepulverter Braunstein von 90 Proc. $MnO_2$-Gehalt eingetragen, wobei man die Temperatur 20° nicht übersteigen lässt. Die Reaction ist beendet, wenn eine in kaltes Wasser gegossene Probe sich darin ganz klar auflöst. Man giesst hierauf die ganze Reactionsmasse, welche das Nitrooxyanthradichinon enthält, in Wasser, gibt 10 Kilogrm. Natriumbisulfitlauge von 34° B. hinzu, erhitzt zum Kochen, filtrirt den als braunen Niederschlag abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht aus. — Es hat sich ergeben, dass die Oxydation von Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Oxyflavopurpurin und Oxyanthrapurpurin zu Alizarincyaninen erheblich glatter und besser verläuft, wenn man die Arsensäureester dieser Farbstoffe dem obigen Verfahren unterwirft. 10 Kilogrm. Anthrapurpurin werden in 300 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und hierauf 7,5 Kilogrm. trockene, pulverförmige Arsensäure eingerührt. Sobald eine in kaltes Wasser gegossene Probe beim Uebersättigen mit Natronlauge eine hellbräunlich gelbe Lösung gibt, ist die Bildung des Esters vollendet. Man trägt nun 17 Kilogrm. fein gepulverten Braunstein von 90 Proc. $MnO_2$-Gehalt unter gutem Umrühren ein, indem man die Temperatur so regulirt, dass sie zum Schluss etwa 45° beträgt. Sobald die Temperatur nicht mehr steigt, wird die Schmelze in Wasser gegossen und in der im Pat. 69 842 angegebenen Weise aufgearbeitet [1]).

Nach dem weiteren Zusatzpat. 69 934 erhält man werthvolle blaue Wollfarbstoffe, wenn diesem Sulfurirungsprocess das Alizarinpentacyanin und Alizarinhexacyanin des Pat. 66 153 (J. 1892. 535), sowie das zuerst im Pat. 64 418 (J. 1892. 541) beschriebene, dem letzteren isomere Hexaoxyanthrachinon unterworfen werden. Als Sulfurirungsmittel dienen rauchende Schwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin, ein Gemisch von Schwefelsäure und Metaphosphorsäure u. s. w. 50 Kilogrm. trockenes Hexaoxyanthrachinon des Pat. 64 418 werden z. B. in 125 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen; die erhaltene Lösung wird auf 100° so lange erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe sich darin klar auflöst. Man giesst hierauf in 2000 Liter Wasser, salzt den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, welches sich in Wasser mit rother, in Natronlauge mit violettblauer Farbe löst. Auf Wolle gibt er mit Thonerdebeizen violette, mit Chrombeizen blaue Töne. — In gleicher Weise werden die Sulfosäuren des Alizarinpentacyanins und Alizarinhexacyanins des Pat. 66 153 dargestellt. — Zur Darstellung der Sulfosäure des Alizarinpentacyanins aus Alizarinbordeauxsulfosäure werden 10 Kilogrm. Alizarinbordeaux mit 25 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure von 20proc. Anhydridgehalt auf

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 406, 491 u. 492.

100° erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Man verdünnt hierauf mit 175 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. und trägt unter gutem Umrühren und indem man die Temperatur nicht über 20° steigen lässt, 10 Kilogrm. fein gepulverten Braunstein von 90 Proc. $MnO_2$-Gehalt ein. Die Umwandlung der Alizarinbordeauxsulfosäure in die Sulfosäure des Pentacyaninchinons gibt sich durch den Uebergang der violetten Farbe der Schwefelsäurelösung in Blau zu erkennen. Eine in Wasser gegossene Probe löst sich mit violetter Farbe, welche der Lösung der Pentacyaninchinonsulfosäure eigen ist. Durch längeres Stehen, durch Erhitzen oder durch Zusatz von Schwefligsäure geht diese Farbe in die rothe der Pentacyaninsulfosäure über. Man giesst nun die Schmelze in Wasser, gibt so lange Natriumbisulfit hinzu, bis man an dem Farbenumschlag die vollständige Reduction der Pentacyaninchinonsulfosäure in die Pentacyaninsulfosäure erkennt. Man salzt dann aus und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Aussalzen wird er gereinigt. — Durch Vermehrung der angegebenen Braunsteinmenge, verbunden mit einer etwas höheren Oxydationstemperatur, gelangt man zu einem Produkt, welches wesentlich aus einem Gemenge der Sulfosäuren des Hexacyanins und des Hexaoxyanthrachinons besteht. Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man Pentacyanin sulfirt und dann mit Braunstein weiter oxydirt.

Stickstoffhaltige Farbstoffe der Alizarinreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 66917). Die Neuerung in dem Verfahren des Pat. 61 919 besteht darin, dass man die dort angeführten Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux und seiner Analogen hier durch den Schwefelsäureäther des in Pat. 64418 beschriebenen Hexaoxyanthrachinons ersetzt.

Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 68112). Die Neuerung in dem Verfahren des Pat. 62019 zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe besteht darin, dass man an Stelle des dort verwendeten, bei der Darstellung des Alizarincyanins auftretenden Zwischenproduktes, welches ein Gemisch von Anthradichinonen darstellt, hier die reinen Anthradichinone, und zwar das Chinon des Alizarinpentacyanins, das Chinon des Alizarinhexacyanins (Pat. 66153) und das im Pat. 68113 beschriebene Chinon des Hexaoxyanthrachinons des Pat. 64418 verwendet. Es werden z. B. nach dem Verfahren des Pat. 68113 (S. 617) 10 Kilogrm. Hexaoxyanthrachinon in 150 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und unter gutem Umrühren bei einer Temperatur von 20 bis 25° 5 Kilogrm. fein gepulverter Braunstein von 90 Proc. $MnO_2$-Gehalt eingetragen. Sobald eine in Schwefelsäure gegossene Probe keine Fluorescenz mehr zeigt, die Bildung des Chinons sonach als beendet anzusehen ist, wird die Schmelze in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Anthradichinon abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Man rührt dasselbe hierauf mit 100 Kilogrm. Ammoniakflüssigkeit an, verdünnt mit Wasser auf 2000 Liter, erhitzt zum

Kochen und fällt den neuen Farbstoff mit Salz- oder Schwefelsäure aus. — In gleicher Weise wurden die Anthradichinone aus Alizarinpenta- und -hexacyanin durch Behandeln mit Ammoniak in offenen oder geschlossenen Gefässen in stickstoffhaltige Farbstoffe verwandelt. 100 Kilogrm. 10proc. Alizarinhexacyaninpaste werden in 1000 Liter Wasser und 100 Kilogrm. 20proc. Ammoniak gelöst. Man erwärmt auf 50° und leitet durch die Lösung einen Luftstrom, bis eine mit Säure ausgefällte Probe sich in concentrirter Schwefelsäure mit johannisbeerrother Farbe löst. Man verdünnt hierauf auf 2000 Liter, fällt den Farbstoff kochend mit Säure aus, filtrirt und wäscht neutral.

Zur Darstellung beizenfärbender Schwefelsäureäther neuer Alizarinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 68 775) soll man an Stelle des Alizarins oder Alizarinbordeaux in dem Verfahren des Pat. 64 418 oder an Stelle des Anthrachinons in dem Verfahren des Pat. 65 182 hier Dichloranthracen (Schmelzpunkt etwa 209°) oder Dibromanthracen (Schmelzpunkt etwa 221°) mit Schwefelsäureanhydrid bei Temperaturen bis 60° behandeln. Die Ueberführung der Schwefelsäureäther in die Farbstoffe selbst geschieht durch Lösen derselben in Alkalilauge und Zersetzen in der Hitze mit verdünnten Säuren oder direct durch Erhitzen mit Säuren.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 69 835 soll man das Alizarin oder das Alizarinbordeaux durch Tribromanthracen (Schmelzp. etwa 160°), Tetrabromanthracen (Schmelzp. etwa 254°), Dibromanthracentetrabromid (Schmelp. 170 bis 180°), β-Dibromanthrachinon (Schmelzp. etwa 265°) oder Anthranol ersetzen und demgemäss diese Anthracenabkömmlinge mit einem Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid bez. hochprocentiger rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen unter 60° behandeln. 1 Kilogrm. Dibromanthracentetrabromid wird in 15 Kilogrm. flüssiges Schwefelsäureanhydrid eingetragen und das Gemenge 2 bis 3 Tage bei 30 bis 35° umgerührt. Man vermischt hierauf mit 20 Kilogrm. Schwefelsäuremonohydrat, giesst in Eiswasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Man löst dann letzteren in heisser verdünnter Natronlauge auf, filtrirt diese alkalische Lösung und zersetzt kochend mit Salz- oder Schwefelsäure. Der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt und gewaschen.

Hydroxylreiche Farbstoffe der Alizarinreihe. Nach dem ferneren Zusatzpat. 69 388 soll man an Stelle von Alizarin oder Alizarinbordeaux in dem Verfahren des Pat. 64 418 das Alizarinpentacyanin (Pentaoxyanthrachinon) des Pat. 66 153 mit Schwefelsäureanhydrid, am besten in Form einer hochprocentigen rauchenden Säure, bei Temperaturen von 20 bis 60° behandeln. 10 Kilogrm. Pentacyanin werden bei einer Temperatur von etwa 30° in 200 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydrid gelöst, bis eine aufgearbeitete und in concentrirter Schwefelsäure gelöste Probe im Spectroskop die Anwesenheit von Pentacyanin nicht mehr erkennen lässt, was nach sehr kurzer Zeit der Fall ist.

Zur Darstellung von α-Nitroalizarin werden nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 66811) 6 Th. gepulvertes Dibenzoylalizarin in ein gut mit Eis und Salz gekühltes Gemisch aus 11 Th. Salpetersäure von 43° B. und 16 Th. Schwefelsäure von 66° B. allmählich eingerührt, so dass die Temperatur nicht über + 5° steigt. Das Alizarin zerfliesst zuerst zu einem Brei, ohne sich scheinbar vorher zu lösen, und verwandelt sich dann allmählich in eine fein vertheilte, hellgelbe, feste Masse. Das Reactionsgemisch wird hierauf bei 20 bis 25° gerührt und, sobald eine Probe in alkoholisch alkalischer Lösung das Alizarinspectrum nicht mehr zeigt, in Eiswasser gegossen. Der ausgeschiedene hellgelbe Nitrokörper wird abfiltrirt und neutral gewaschen.

Zur Darstellung des α-Nitroanthra- und -flavopurpurins wird nach dem Zusatzpat. Nr. 70515 1 Th. benzoylirtes Anthrapurpurin in 7 Th. eines Gemisches aus 2 Th. Salpetersäure von 43° B. und 3 Th. Schwefelsäure von 66° B. bei 15 bis 20° eingerührt, wobei es zu einem auf der Säure schwimmenden dicken Oel zerfliesst, ohne sich mehr als spurenweise zu lösen. Nach 24 Stunden wird die Masse so lange auf 30 bis 35° erwärmt, bis eine Probe das Spectrum des Anthrapurpurins nicht mehr zeigt, was gewöhnlich nach einigen Stunden der Fall ist. Das Produkt wird in Wasser gegossen und gerührt, bis eine pulverige hellgelbe Masse entstanden ist. In fast der gleichen Weise wie das Benzoylanthrapurpurin lässt sich auch das Benzoylflavopurpurin mit Salpeterschwefelsäure nitriren. Da eine vollständige Nitrirung beim benzoylirten Flavopurpurin etwas schwieriger zu erreichen ist als beim benzoylirten Anthrapurpurin, so erwärmt man vortheilhaft das Reactionsgemisch schliesslich auf 50 bis 55°. Durch Eingiessen in Wasser und Abfiltriren wird auch hier das α-Nitroflavopurpurin als benzoylirtes Zwischenprodukt erhalten. Die benzoylirten α-Nitroverbindungen des Flavo- und Anthrapurpurins sind gelbliche krystallinische Körper, die sowohl durch concentrirte Schwefelsäure, als auch durch Alkalien leicht verseift werden. Das freie α-Nitro-, Flavo- sowie Anthrapurpurin wird dementsprechend aus den benzoylirten Zwischenprodukten entweder durch Kochen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Säure erhalten, oder die Benzoylkörper werden in 5 oder mehr Th. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder 1 Stunde bei 100° digerirt. Die Schwefelsäure wirkt auch bei 100° hier nur verseifend und nicht oxydirend oder sulfonirend auf die freien Nitroverbindungen. Durch Eingiessen in Wasser und Abfiltriren wird das freie α-Nitroanthra- bezw. Flavopurpurin in der gleichen Reinheit wie bei der alkalischen Verseifung erhalten. In den Filtraten und Waschwässern findet sich die wiederzugewinnende Benzoësäure vor. Die Farbe des α-Nitroflavopurpurins ist röthlich gelb, die des α-Nitroanthrapurpurins bräunlich gelb.

Alizarinchinolin der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 67470). α-Amidoalizarin lässt sich

Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure, am besten unter Zusatz
xydationsmittels, wie z. B. Nitrobenzol, Pikrinsäure oder α-Nitro-
, in das entsprechende Alizarinchinolin überführen. Dasselbe
besonders mit Chrombeizen, auf Baumwolle und Wolle ein
Grün, welches sich vor dem mit Cöruleïn erhältlichen bei gleicher
t durch grössere Reinheit der Farbe auszeichnet. Der Farbstoff
sich auch, besonders in Gestalt seiner leicht löslichen Bisulfit-
ung, zum Druck. 15 Th. α-Amidoalizarin werden in 110 Th.
Schwefelsäure gelöst und 15 Th. Glycerin sammt 1 Th. Pikrin-
inzugefügt. Die erhaltene Lösung wird dann so lange auf 100
⁰ erhitzt, bis eine Probe in alkoholischer Natronlauge nicht mehr
ctrum des α-Amidoalizarins zeigt, was nach ungefähr 2 Stunden
zu sein pflegt. Nachdem hierauf die Masse in Wasser gegossen,
fgekocht und der unlösliche Farbstoff abfiltrirt. In dem Ansatz
an Stelle von 1 Th. Pikrinsäure (auf 15 Th. Amidoalizarin) auch
itrobenzol oder 7 bis 8 Th. α-Nitroalizarin verwendet werden.
erführung in das Chinolinderivat verläuft genau in der gleichen
wie bei Anwendung von Pikrinsäure. Auch aus dem α-Nitro-
lässt sich mit Glycerin und Schwefelsäure das neue Chinolin
en. Man erhitzt z. B. 1 Th. Nitroalizarin mit 14 Th. Schwefel-
on 66° B. und 1,5 Th. Glycerin allmählich auf 70 bis 80°, steigert
peratur aber erst nach Verlauf von 3 Stunden auf 110°, da sonst
ction leicht zu heftig wird. Nach kurzem Erhitzen bei 110 bis
ird in Wasser gegossen und abfiltrirt. — Durch Erhitzen von
-Amidoalizarin mit $1^1/_3$ Th. Glycerin und 8 bis 10 Th. Schwefel-
on 66° auf 120° lässt sich auch ohne Zusatz eines Oxydations-
das Alizarinchinolin erhalten, nur muss hier das Erhitzen längere
tgesetzt werden. — Zur Entfernung von etwa vorhandenem
und Amidoalizarin wird der Rückstand mit verdünnter heisser
auge behandelt und das gebildete, schwer lösliche Natronsalz so
ewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Um den Farbstoff in
um Lösen in Bisulfit geeigneten Form zu erhalten, wird das Na-
mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Base aus dem
lenen Sulfat durch Behandeln mit viel Wasser in Freiheit ge-
Die durch Filtration gewonnene Paste wird mit dem gleichen
n concentrirter Bisulfitlösung versetzt und 8 Tage sich selbst
sen. Nachdem durch Wasserzusatz die etwa ausgeschiedene Bi-
bindung in Lösung gebracht, wird dieselbe nach dem Filtriren
schön carminrothen Lösung ausgesalzen, abfiltrirt, getrocknet
Farbstoff in Pulverform verwendet. Aus der Bisulfitverbindung
h unverändertes Alizarinchinolin durch Kochen mit Wasser und
ichter durch Zusatz von Säuren abscheiden.

hinolinverbindungen des Anthra- und Flavopur-
s derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70 665). In der Art des
470 lassen sich die α-Nitro- bezw. α-Amidoverbindungen des
sowie Flavopurpurins in die werthvollen grünfärbenden α-Chi-

nolinverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins überführen. Die betreffenden α-Nitrokörper des Flavo- und Anthrapurpurins sind in Pat. 70 515 beschrieben, während die α-Amidoverbindungen aus den entsprechenden Nitroverbindungen leicht in der üblichen Weise durch Reductionsmittel erhalten werden. Man löst z. B. 1 Th. der α-Nitroverbindung in überschüssiger verdünnter Natronlauge, fügt eine Lösung von 1,5 Th. krystallisirtem Zinnchlorür hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt, sobald die Reduction vollendet ist, mit verdünnter Säure den Amidokörper aus, der durch Abfiltriren isolirt wird. 1 Th. gepulvertes α-Amido-Flavo- bezw. Anthrapurpurin wird in 7 bis 8 Th. Schwefelsäure von 66° gelöst und mit 0,5 Th. Glycerin und 0,5 Th. Nitrobenzol versetzt. Die Masse wird langsam auf 110° erwärmt, 3 Stunden bei dieser Temperatur erhalten und in Wasser gegossen. Die abgeschiedene, dunkle Chinolinverbindung wird abfiltrirt und gewaschen. — 1 Th. α-Nitroanthra- bezw. Flavopurpurin wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure bei 115° gelöst, und allmählich mit 3 Th. Glycerin versetzt. Man erhitzt auf 120°, bis kein Nitroanthra- bezw. Nitroflavopurpurin mehr vorhanden ist. — Die in Wasser leicht löslichen Bisulfitverbindungen des Flavo- und des Anthrapurpurin-α-Chinolins werden erhalten, wenn das freie Chinolin in Pastenform mit conc. Lösungen von Alkalibisulfiten, z. B. Natriumbisulfit, einige Tage bei mittlerer Temperatur behandelt wird. Die erhaltene schön carminrothe Lösung kann filtrirt, ausgesalzen und die Bisulfitverbindung als Paste oder Pulver zum Färben und Drucken verwendet werden. Die erzielten grünen Nüancen sind ähnlich den mit Alizarin-α-Chinolin erhältlichen; das reine Anthrapurpurin-α-Chinolin erzeugt klarere Färbungen als das Alizarin-α-Chinolin.

Blauer Farbstoff durch Condensation von β-Amidoalizarin mit Formaldehyd derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 68 649, Zus. z. 62 703). Zur Darstellung des Farbstoffs nimmt man auf 1 Th. β-Amidoalizarin 5 Th. Alkohol (95proc.), 1 Th. Formaldehyd und lässt innerhalb einer Stunde bei 100° 7 Th. concentrirte Schwefelsäure nach und nach zufliessen. Man verdünnt dann die Masse mit wenig Wasser und kocht, wobei der Farbstoff als schwefelsaures Salz in Lösung geht, filtrirt und verdünnt die Flüssigkeit mit viel Wasser. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus dieser Flüssigkeit das Farbsalz in braunen Flocken aus. Dieselben werden einige Zeit mit ziemlich concentrirter Natronlauge gekocht, wobei unzersetztes β-Amidoalizarin und wenig blauer Farbstoff in Lösung geht. Man filtrirt und behandelt das zurückbleibende Natronsalz des Farbstoffes einige Male mit heissem Wasser. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das gelöste Farbsalz wieder ab und wird durch Filtriren gewonnen. Durch nochmaliges Auflösen des Farbsalzes in verdünnter Schwefelsäure, Ausfällen und Auswaschen des ausgeschiedenen schwefelsauren Salzes, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt, erhält man die Farbbase, da das schwefelsaure Salz durch Wasser zerlegt wird. — Bei Anwendung von Salzsäure oder entwässerter Oxalsäure gibt man zu 1 Th. β-Amido-

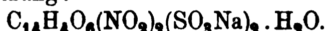
alizarin 5 Th. Aethylalkohol (95proc.), 1 Th. entwässerte Oxalsäure bezw. Salzsäure und 0,5 Th. Formaldehyd und erhitzt im Wasserbade $^1/_4$ Stunde bei 70°, hierauf gibt man noch 1 Th. entwässerte Oxalsäure hinzu und erhitzt noch $^1/_4$ Stunde bei 70°, dann fügt man noch 1 Th. entwässerte Oxalsäure und 0,2 Th. Formaldehyd dazu und erhitzt noch $^1/_4$ Stunde bei 100°. Die Reindarstellung des Blaus geschieht dann wie oben. Der Farbstoff ist in heissem Wasser löslich.

Wollfarbstoffe aus Anthrachryson. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70 803) verrühren Anthrachryson mit 3 bis 4 Th. rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. $SO_3$-Gehalt und erwärmen die Mischung so lange auf 100°, bis eine Probe derselben sich klar im Wasser löst. Die Reactionsmasse wird in viel Wasser gegossen, aufgekocht und durch Filtration von etwas unverändertem Anthrachryson getrennt. Zur Isolirung der Sulfosäure kann man dieselbe entweder aus der erhaltenen Lösung aussalzen oder besser durch Uebersättigen derselben mit Soda als neutrales Natronsalz abscheiden. Letzteres erhält man aus heisser Lösung als undeutlich krystallinischen rostfarbigen Niederschlag, der in kaltem Wasser äusserst schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus viel verdünnter Essigsäure erhält man das saure Natronsalz in schönen goldgelben, grün schillernden Blättchen, deren Schwefel- und Natrongehalt auf die Formel des Natronsalzes der Anthrachrysondisulfosäure $C_{14}H_6O_6(SO_3Na)_2$ stimmt. Die Anthrachrysondisulfosäure färbt ungebeizte Wolle in rein gelben Tönen, chromgebeizte Wolle in rothbraunen und Thonerde gebeizte Wolle in orangen Tönen an. Die Nüance dieser Ausfärbungen zeichnet sich durch hervorragende Lebhaftigkeit und Reinheit der Uebersicht aus. Die Ausfärbungen sind seifenecht; das Egalisirungsvermögen des Farbstoffes ist ausgezeichnet.

Säurefarbstoffe aus Anthrachrysonsulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70 806). Anthrachryson wird mit ungefähr 4 bis 5 Th. rauchender Schwefelsäure bei etwa 100° bis zur Wasserlöslichkeit sulfurirt. Das erkaltete Sulfurirungsgemisch wird mit ungefähr dem gleichen Volumen Schwefelsäure von 66° B. verdünnt; zu demselben lässt man unter Kühlung und gutem Rühren die für zwei Nitrogruppen berechnete Menge Salpetersäure in Form von Nitrirsäure zufliessen. Ist die Salpetersäure völlig eingetragen, so erhitzt man das Ganze noch kurze Zeit auf 80 bis 100°. Nach dem Erkalten giesst man auf Eis, kocht die Lösung auf und filtrirt sie. Die ausgeschiedene Dinitroanthrachrysondisulfosäure trennt man durch Filtration und gewinnt durch Aussalzen des dabei erhaltenen Filtrates den Rest der Nitrosulfosäure. Zur Reinigung derselben kann man sie aus der wässerigen Lösung durch concentrirte Salzsäure fällen und mit mässig verdünnter Salzsäure waschen. Die Dinitroanthrachrysondisulfosäure ist ein brauner egalisirender Säurefarbstoff, der im sauren Bade und auf vorgebeizte Wolle zieht und durch nachträgliche Behandlung der sauren Färbungen mit Metallsalzen in andere Nüancen über-

geführt werden kann. Die Färbungen sind durchgehends sehr walkecht. Besonders geeignet ist der Farbstoff für den Wolldruck. So ist er im Vigoureux-Kammzeugdruck zur Erzeugung eines licht- und walkechtes Braunes von besonderer Bedeutung.

Dinitroanthrachryson derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 71 964). Anthrachryson gibt bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine Disulfosäure, die durch Nitrirung leicht in Dinitroanthrachrysondisulfosäure überführbar ist. Die Anthrachrysondisulfosäure liefert in Wasser schwer lösliche Natronsalze und zieht auf chromgebeizte Wolle mit rothbrauner Farbe auf, während die aus dieser Disulfosäure gewonnene Dinitrodisulfosäure in saurem Bade direct auf Wolle mit brauner Farbe aufzieht. Diese Dinitroanthrachrysondisulfosäure bildet ein grüngelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das sich in Natronlauge mit rother Farbe löst. Aus dieser Lösung fällen Säuren ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Natronsalz von der Zusammensetzung:



$$C_{14}H_4O_6(NO_2)_2(SO_3Na)_2 . H_2O.$$

Diese Dinitroanthrachrysondisulfosäure lässt sich durch Abspaltung der beiden Sulfogruppen in Dinitroanthrachryson überführen. Schon durch längeres Erhitzen der Nitronsäure mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure am Rückflusskühler vollzieht sich die Reaction und man hat es so in der Hand, je nach Concentration der Säure entweder in offenem oder geschlossenem Gefäss zu arbeiten. In allen Fällen erhält man ganz glatt das Dinitroanthrachryson. Am raschesten vollzieht sich die Reaction, wenn man die Dinitroanthrachrysondisulfosäure oder deren saures Natriumsalz mit ungefähr der vier- bis fünffachen Menge 20proc. Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure (1 Th. concentrirte Säure zu 3 Th. Wasser) etwa 10 Stunden unter Druck auf 130 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse hat sich das Dinitroanthrachryson krystallinisch abgeschieden und kann durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit werden. — Das Dinitroanthrachryson ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in viel heissem Wasser löst es sich völlig auf. Chromgebeizte Wolle wird in lebhaften kastanienbraunen, thonerdegebeizte in orangebraunen Tönen angefärbt. Der Farbstoff ist sowohl als Beizenfarbstoff, wie auch als Säurefarbstoff verwendbar und ist durch ein vorzügliches Egalisirungsvermögen ausgezeichnet. Durch nachträglichen Zusatz von Metallbeizen hat man es in der Hand, beliebig zu tönen.

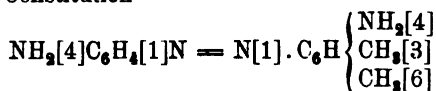
5. **Azofarbstoffe.** Monoazofarbstoffe aus Amidosulfo- bez. Amidocarbonsäuren und p-Xylidin der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 67 991). 17,3 Kilogrm. Sulfanilsäure werden in Diazobenzolsulfosäure übergeführt. Zu der, diese enthaltenden Flüssigkeit werden 12,1 Kilogrm. p-Xylidin gegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Ueberschuss von Natriumacetat zugesetzt, hierauf langsam auf 90 bis 100° erhitzt, dann durch Zusatz von Soda neutralisirt, die entstehende

gelbe Lösung filtrirt und aus dem Filtrat das Natronsalz des Sulfanilsäure-azo-p-xylidins mittels Kochsalz ausgesalzen. Es wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade orangegelb; er kann auch auf gechromter Wolle fixirt werden. Ersetzt man im vorstehenden Beispiel die Sulfanilsäure durch die gleiche Menge Metanilsäure, so erhält man das Metanilsäure-azo-p-xylidin. Wird die Sulfanilsäure durch die äquivalente Menge m-Amidobenzoësäure ersetzt, so entsteht das m-Amidobenzoësäure-azo-p-xylidin; beide Farbstoffe färben gechromte Wolle orangegelb.

Blaurother Azofarbstoff aus Dehydrothio-m-xylidin derselben Aktiengesellschaft (D.R.P. Nr. 68047 u. 68048). Bei weiterer Verfolgung des im Pat. 63951 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin hat sich gezeigt, dass die α-Naphtoldisulfosäure ε ersetzt werden kann durch die α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571. Der erhaltene Farbstoff zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen Licht, Seife und Säure aus. — Aehnlich ist der Farbstoff aus Dehydrothio-ψ-cumidin.

Disazofarbstoffe aus p-Diamidoazobenzol der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. Nr. 72391). Im Hauptpat. (40740) ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung substantiver Farbstoffe mittels der Tetrazoverbindung aus p-Diamidoazobenzol; combinirt man nun an Stelle der daselbst genannten Sulfosäuren des Naphtylamins bezw. Naphtols die folgenden Verbindungen: α-Naphtoldisulfosäure ε (Pat. 45776), α-Naphtoldisulfosäure δ (Pat. 40571), Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure δ des Pat. 40571), Amidonaphtolmonosulfosäure γ (Pat. 53076) mit Tetrazo-azobenzol, so entstehen neue technisch werthvolle Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbad violettblau bis blaugrau färben. — Auf 1 Mol. Tetrazoverbindung gelangen 2 Mol. der Sulfosäuren, am besten in alkalischer Lösung, zur Anwendung. Man erhält hierbei: durch Combination mit α-Naphtoldisulfosäure ε violettblau, α-Naphtoldisulfosäure δ violettblau, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S grünblau, Amidonaphtolmonosulfosäure γ blaugrau.

Trisazofarbstoffe aus Homologen des Diamidoazobenzols derselben Aktiengesellschaft (D.R.P. Nr. 72392). Es wurde ferner gefunden, dass man an Stelle des Diamidoazobenzols mit Vortheil das leichter zugängliche homologe p-Amidobenzolazo-p-xylidin verwenden kann. Die letztgenannte Diamidobase kann in glatt verlaufender Weise dargestellt werden durch Combination von p-Nitrodiazobenzol mit p-Xylidin und Reduction des entstehenden Nitroamidoazokörpers mittels Schwefelalkalien; die auf diese Weise erhaltene Base, welcher nach ihrer Entstehung die Constitution



$$NH_2[4]C_6H_4[1]N = N[1].C_6H\begin{cases}NH_2[4]\\CH_3[3]\\CH_3[6]\end{cases}$$

zukommt, bildet bronzeglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 160 bis 162°. 2,4 Kilogrm. p-Amidobenzolazo-p-xylidin werden unter Zusatz von 7,2 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. in 300 Liter Wasser gelöst. Zur entstandenen Lösung gibt man 100 Kilogrm. Eis und lässt sodann eine Auflösung von 1,4 Kilogrm. Nitrit in 20 Liter Wasser einfliessen. Man lässt einige Minuten stehen und rührt hierauf die Tetrazolösung in eine Auflösung von 5 Kilogrm. Amidonaphtolmonosulfosäure γ und 15 Kilogrm. calcinirter Soda in 400 Liter Wasser ein. Durch 1/2stündiges Erwärmen des Flüssigkeitsgemisches auf etwa 80° wird die Bildung des neuen Farbstoffes vervollständigt, der dann durch Zusatz von etwas Kochsalz völlig ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle blaustichig grauschwarz bis schwarz. Verwendet man in vorstehendem Beispiel an Stelle der Amidonaphtolmonosulfosäure γ die äquivalente Menge von α-naphtolmonosulfosaurem Natron (Nevile-Winther) bez. von β-naphtoldisulfosaurem Natron R, so erhält man einen substantiven Farbstoff, der Baumwolle blauviolett bez. blau anfärbt.

Trisazofarbstoffe aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 72393). Zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin soll man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalins mit je 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther), β-Naphtoldisulfosäure R oder γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. 53076) kuppeln. 30,6 Kilogrm. p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalin werden in Wasser auf Zusatz von 60 Kilogrm. concentrirter Salzsäure gelöst und mittels einer Lösung von 14 Kilogrm. Nitrit diazotirt. Die orangerothe Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 44,8 Kilogrm. α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther) einlaufen; es bildet sich sofort ein schwarzblauer Niederschlag. Nach längerem Stehen erwärmt man die Mischung und salzt, falls es nöthig sein sollte, den ziemlich schwer löslichen Farbstoff völlig aus. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle graublau. — Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure durch 69,6 Kilogrm. β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz), so entsteht ein Farbstoff von etwas blauerem Ton; combinirt man die wie oben dargestellte Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalins mit 48 Kilogrm. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. 53076) in alkalischer Lösung, so wird ein schwarzblauer Farbstoff erhalten.

Secundäre Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 72394). Die von Meldola als p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin bezeichnete Diamidobase lässt sich schrittweise diazotiren, so dass bei Einwirkung von salpetriger Säure zunächst nur eine der beiden Amidogruppen in die Diazogruppe übergeführt wird. Die so gewonnene Diazoverbindung vereinigt sich mit den Sulfosäuren der Amine, Phenole und Amidophenole zu Farbstoffen, welche sowohl ungebeizte

wolle als auch Wolle färben und sich zum grossen Theil
bemerkenswerthe Lichtechtheit und Waschechtheit auszeichnen. —
ilogrm. p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin werden mit 60 Kilo-
oncentrirter Salzsäure und etwa 1300 Liter Wasser angerührt;
abgekühlten tiefrothen Lösung gibt man eine wässerige Lösung
) Kilogrm. Nitrit (100proc.); die entstehende orangerothe Lösung
zoverbindung fügt man zu einer bis zum Schluss alkalisch ge-
n Lösung von 34,8 Kilogrm. β-naphtoldisulfosaurem Natrium
). Es entsteht hierbei sofort ein blauschwarzer Niederschlag;
ngerem Stehen wärmt man an und salzt, wenn nöthig, den Farb-
llig aus. Derselbe färbt Baumwolle im Seifen- oder Salzbad
graublau. Wolle wird in einer kochsalz- oder glaubersalz-
n Flotte röthlich schiefergrau gefärbt. — Ersetzt man das β-naph-
lfosaure Natrium R durch die äquivalente Menge des Natrium-
der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure
t. 40 571), so entsteht ein Farbstoff von etwas blauerem Tone als
wähnte, während bei Anwendung von γ-Amidonaphtolmonosulfo-
Pat. 53 076) unter gleichen Bedingungen ein schwarzblauer Farb-
bildet wird. Die Combination der Diazoverbindung mit Naphtion-
erfolgt am zweckmässigsten in essigsaurer Lösung; man ver-
t in diesem Falle auf die angegebene Menge der Base 31,7 Kilogrm.
llisirtes Naphtionat und erhält hierdurch einen corinthfarbenen
off.

zofarbstoffe aus Triamidoazobenzol derselben Ak-
esellschaft (D. R. P. Nr. 72 395). Das Triamidoazobenzol
idobenzolazo-m-phenylendiamin), welches nach dem Verfahren des
4 434 erhalten werden kann, lässt sich in eine Diazoverbindung
hren, welche bei der Kuppelung mit Aminen, Phenolen, Amido-
len bez. deren Sulfosäuren Farbstoffe liefert, die sich im seifen-
alzhaltigen Bade auf ungebeizter Baumwolle fixiren lassen
benso Wolle direct anfärben und die zumeist durch grosse Wasch-
ichtechtheit ausgezeichnet sind. — 22,7 Kilogrm. der Base werden
Kilogrm. concentrirter Salzsäure und 300 Liter Wasser gelöst und
Zusatz einer Lösung von 7 Kilogrm. Nitrit diazotirt. Die dunkel-
e Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung
4 Kilogrm. α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther) ein-
. Nach längerem Stehen wird angewärmt; der zum grössten
abgeschiedene Farbstoff wird, wenn nöthig, noch völlig ausgesalzen,
sst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle sowie
le röthlich graublau. — In dem Beispiel lässt sich die α-Naphtol-
nosulfosäure durch äquivalente Mengen anderer Verbindungen er-
; so erhält man mit R-Salz einen röthlich graublauen Farbstoff,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G einen graublauen Farbstoff, mit
onaphtolmonosulfosäure (Pat. 53 076) einen schwarzblauen Farb-
mit Naphthionsäure einen corinthfarbenen Farbstoff. — Die letzt-
nte Combination erfolgt zweckmässig in essigsaurer Lösung.

Beizenziehenden Farbstoff aus Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$, erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 66611). 10 Kilogrm. Perchlornaphtalin werden langsam bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Mischung unter beständigem Rühren 48 Stunden bei einer Temperatur von 45 bis 50° gehalten. Man erhält auf diese Weise eine violettrothe Schmelze, welche beim Eingiessen in Eiswasser ein in Wasser ziemlich lösliches, schlecht färbendes Zwischenprodukt abscheidet; dasselbe wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure in den eigentlichen Farbstoff übergeführt. Zu diesem Zwecke wird die Schmelze mit 200 Kilogrm. conc. Schwefelsäure versetzt und dann auf 180 bis 200° 1 Stunde lang erhitzt. Die anfangs braunrothe Mischung wird schliesslich schön fuchsinroth. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, der als ziegelrother Niederschlag ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, in verdünnter heisser Soda gelöst und durch Filtriren dieser Lösung das unveränderte Perchlornaphtalin vom gelösten Farbstoff getrennt. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff durch Zusatz einer Säure in rothen Flocken aus. Er wird abfiltrirt und in Teigform zum Färben und Drucken verwendet. Der Farbstoff färbt thonerdegebeizte Wolle bordeauxroth; chromgebeizte schwarzbraun bis schwarz. Auf türkischrothgebeizter Baumwolle liefert er ein blaustichiges Bordeaux; mit Thonerdebeize auf Baumwolle gedruckt gibt der Farbstoff lilafarbene Töne, während er mit Chrombeize blaugraue Töne liefert.

Blaue Farbstoffe sauren Charakters erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 71147) aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol[1]). In dem Verfahren des Hauptpat. (45268) kann das $\alpha$-Naphtylamin durch eine Reihe von $\alpha$-Naphtylaminsulfosäuren ersetzt werden. Es entstehen hierdurch Farbstoffe, welche sauren Charakter besitzen. Dieselben färben Wolle in saurem Bade zum Theil in violettblauen, zum Theil in reinblauen, schönen und leuchtenden Tönen an und verschiedene derselben zeichnen sich durch hervorragende Wasch- und Alkaliechtheit bei vortrefflichem Egalisirungsvermögen aus. — 6,9 Kilogrm. salzsaures Nitrosodiäthyl-m-amidophenol werden mit 5 Kilogrm. $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure und 3,2 Kilogrm. krystallisirtem Natriumacetat innig gemischt und 15 Kilogrm. 60proc. Essigsäure zugegeben. Das Gemenge wird auf dem Wasserbad während 12 Stunden bezw. so lange erhitzt, bis die Reactionsmasse reinblau geworden und eine Zunahme der Farbstoffbildung nicht mehr bemerkbar ist. Man verdünnt alsdann mit etwa 300 Liter heissem Wasser, setzt zu völliger Lösung vorsichtig etwas Sodalösung zu, filtrirt und salzt das Filtrat aus. Der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, mit verdünnter Kochsalzlösung ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Derselbe löst sich in Wasser leicht mit reinblauer Farbe, welche sich durch Alkali-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 614.

zusatz kaum verändert. Er färbt Wolle in blauen alkaliechten Tönen, welche weit reiner und leuchtender als diejenigen der Echtblaufarbstoffe sind. — In obigem Beispiel können statt des Gemisches aus 5 Kilogrm. $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure und 3,2 Kilogrm. krystallisirtem Natriumacetat 5,5 Kilogrm. des Natronsalzes der genannten Säure (oder eine äquivalente Menge eines anderen Salzes derselben) verwendet werden.

Zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure des Pat. 62 289 soll man nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 71 199) 1 Mol. dieser Säure in alkalischer Lösung mit 2 Mol. Diazobenzol, Diazo-p-toluol oder $\alpha$-Diazonaphtalin vereinigen. 20 Kilogrm. der im Pat. 62 289 beschriebenen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 100 Kilogrm. calcinirte Soda werden in 500 Liter heissem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen gibt man 500 Kilogrm. Eis hinzu und lässt in diese Lösung unter beständigem Rühren eine Lösung von Diazobenzolchlorid einlaufen, welche dargestellt ist aus 15,5 Kilogrm. Anilin, 77,5 Kilogrm. Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 200 Liter Wasser, 300 Kilogrm. Eis und einer 10proc. wässerigen Lösung von 11,7 Kilogrm. Natriumnitrit. Die Farbstoffbildung erfolgt unter Abscheidung eines dunkelgefärbten bronzeglänzenden Niederschlages; um dieselbe zu vollenden, rührt man 12 Stunden unter Einhaltung einer Temperatur von 0° bis + 10°. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt und der auf dem Filter bleibende, in der salzhaltigen Flüssigkeit wenig lösliche Farbstoff gepresst und getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein bronzeglänzendes Pulver dar, welches in heissem Wasser sich reichlich mit blauer Farbe löst und Wolle in saurem Bade in dünneren Tönen schwärzlichblau färbt, bei 2proc. Färbung aber ein tiefes Blauschwarz liefert. — Ersetzt man in dem angegebenen Beispiel die Diazoverbindung aus 15,5 Kilogrm. Anilin durch eine aus 24 Kilogrm. $\alpha$-Naphtylamin dargestellte Lösung von Diazonaphtalinchlorid, so entsteht ein etwas schwerer löslicher Farbstoff, welcher ein grünlicheres Blauschwarz färbt als der Anilinfarbstoff. Ebenso wird bei Anwendung von 17,8 Kilogrm. p-Toluidin ein Blauschwarz von etwas grünlicherer Nüance erhalten als mit Anilin.

Trisazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 66 351). Die Neuerung in dem Verfahren des Pat. 65 651 besteht darin, dass der aus p-Nitrodiazobenzol und Amidonaphtoldisulfosäure (H) in saurer Lösung gebildete Farbstoff, statt mit $^1/_2$ Aeq. Tetrazodiphenyl, hier mit 1 Aeq. Tetrazodiphenyl zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser weiter combinirt wird mit 1 Aeq.: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Dimethyl-m-Phenylendiamin, Methoxydiphenylamin, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, $\alpha$-Naphtol, $\beta$-Naphtol, Dioxynaphtalin (2.7), $\alpha$-Naphtylamin, Aethoxy-$\alpha$-naphtylamin, $\beta$-Naphtylamin, $\beta$-Naphtolsulfosäure (Schäffer), $\beta$-Naphtolmonosulfosäure (F), $\alpha$-Naphtol-$\alpha$-monosulfosäure, $\beta$-Naphtol-$\delta$-

disulfosäure (Pat. 44 079), $\alpha$-Naphtoldisulfosäure S, $\alpha$-Naphtylaminsulfosäure (Piria), $\beta$-Naphtylaminmonosulfosäure F, $\beta$-Naphtylamin-$\beta$-sulfosäure (Brönner), $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure (Pat. 27 346), $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure (sauer), $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch), Amidonaphtoldisulfosäure H, Chrysoidin, Bismarckbraun, $\beta$-Naphtol-$\gamma$-disulfosäure (G). — 13,8 Kilogrm. p-Nitranilin werden in salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer neutralen oder angesäuerten Lösung von 32 Kilogrm. Amidonaphtoldisulfosäure H versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Soda alkalisch gemacht und eine Lösung von 18,4 Kilogrm. tetrazotirtem Benzidin zugesetzt. Der Zwischenkörper fällt in der alkalischen Lösung sofort als schwarzer Niederschlag aus. Man lässt eine Lösung von 15 Kilogrm. salicylsaurem Natron einfliessen. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet, man salzt den theilweise in Lösung gegangenen Farbstoff aus. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade, ungebeizte Baumwolle im salzhaltigen, neutralen oder in schwach alkalischem Bade grün.

Nach dem weiteren Zusatzpat. 70 393 werden 9,3 Kilogrm. Anilin diazotirt und die überschüssige freie Salzsäure mit Acetat oder Soda abgestumpft. Man trägt dann die neutrale Lösung von 32 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H langsam ein. Die Farbstoffbildung vollendet sich nach einigen Stunden. Zu der braunrothen Lösung gibt man einen Ueberschuss von Soda, wobei die Farbe in Blauroth umschlägt, und lässt dann eine Lösung der Diazoverbindung von 9,3 Kilogrm. Anilin in die alkalisch gehaltene Lösung einfliessen. Aus der dunkelblau gefärbten Flüssigkeit wird der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 71 301 besteht eine weitere Neuerung darin, dass an Stelle von p-Nitrodiazobenzol hier die Diazoderivate von m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin, Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, $\beta_1$-Naphtylamin-$\beta_3$-sulfosäure, $\beta_1$-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, $\alpha_1$-Naphtylamin $\beta_2\beta_4$-disulfosäure, in saurer Lösung mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H-Säure) combinirt, die Produkte in alkalischer Lösung mit 1 Aeq. Tetrazodiphenyl verbunden werden und die so erhaltenen Zwischenkörper weiter combinirt werden mit: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Salicylsäure, $\alpha$- oder $\beta$-Naphtol, $\alpha$- oder $\beta$-Naphtylamin, $\alpha$-Naphtol-$\alpha$-sulfosäure, $\beta$-Naphtoldisulfosäure R, Naphtionsäure, $\beta$-Naphtylaminsulfosäure-$\beta_1\beta_3$ oder -$\beta_1\beta_4$, $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_3$-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H-Säure).

Trisazofarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 67 104). Die Neuerung in dem Verfahren des Pat. 55 648 zur Darstellung von schwarzfärbenden Farbstoffen aus $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure besteht darin, dass 2 Aeq. dieser Säure statt mit Tetrazodiphenyl u. s. w. hier mit 1 Aeq. derjenigen Tetrazokörper combinirt werden, welche man erhält, indem man 1 Aeq. der folgenden p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamido-

tetrazotirt, mit 1 Aeq. $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch) oder, Pat. 39096, 1 Aeq. $\alpha$-Naphtylamin combinirt und die entstan- Zwischenkörper weiter diazotirt. — Die Farbstoffe färben u n g e - Baumwolle echt schwarz. 18,4 Kilogrm. Benzidin werden azotirt und in eine kalte verdünnte Sodalösung eingetragen, zu n sofort nach dem Vermischen eine Lösung von 27 Kilogrm. onaphtolsulfosäure gibt. Der Zwischenkörper fällt sofort als brauner Niederschlag aus. Es wird angesäuert und 7 Kilogrm. inzugegeben. Der Niederschlag färbt sich violett und geht zum n Lösung. Nach 1 bis 2 Stunden lässt man in die alkalische von 54 Kilogrm. $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure einlaufen. Der ff fällt als schwarzer Niederschlag aus. Bei Verwendung lidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphe- r, Diamidostilben ist der Verlauf und Farbstoff vollständig

ır Herstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe le aus Diamidosalicylsäure wird nach Casella & Cp. (D. R. P. 303) 1 Mol. Tetrazoverbindung dieser Säure verbunden mit 2 Mol. , m-Phenylendiamin, Dioxynaphtalinsulfosäure S, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxy- in-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure (in alkalischer ), $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) (in alkalischer Lösung). ilogrm. Diamidosalicylsäure werden in 120 Kilogrm. Salzsäure zu der mit Eis gekühlten Lösung werden 14 Kilogrm. Nitrit egeben. Die klare Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in it Natriumbicarbonat versetzte Lösung von 70 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$- aphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) einfliessen. Nach 24 Stunden wärmt hwach an und fällt mit Kochsalz. Der so erhaltene Farbstoff hromgebeizte Wolle dunkelblau. Die Färbungen widerstehen alke. In analoger Weise werden andere Kuppelungen erhalten. en sind sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet, Wolle lfe von Chrombeizen echt zu färben. Die Töne der betreffenden e sind folgende:

| Tetrazosalicylsäure, verbunden mit 2 Mol.: | färbt: |
|---|---|
| Phenol | gelbbraun |
| m-Phenylendiamin | dunkelbraun |
| Dioxynaphtalinmonosulfosäure S | schwarz |
| $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure | blau |
| $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt). | schwarz |

Beizenfärbende Disazofarbstoffe erhält man nach Ca- & Cp. (D. R. P. Nr. 69166) aus Diamidosalicylsäure (vgl. 8303). Die Tetrazoverbindung der Diamidosalicylsäure verbindet auch mit folgenden Substanzen zu werthvollen, chromgebeizte e echt anfärbenden Farbstoffen:

| Der Farbstoff aus: | färbt chromgebeizte Wolle: |
|---|---|
| Kresol | gelbbraun |
| Resorcin | braun |
| m-Amidophenol | dunkelbraun |
| m-Toluylendiamin | schwarzbraun |
| m-Oxydiphenylamin | braun |
| Naphtionsäure | rothbraun |
| $\beta$-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$) | rothbraun |
| $\beta$-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_4$) | rothbraun |
| $\alpha$-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1\beta_3$) | braun |
| $\alpha$-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$) | blauschwarz |
| $\beta$-Naphtolsulfosäure ($\beta_1\beta_3$) | violettschwarz |
| $\beta$-Naphtoldisulfosäure R | violettschwarz |
| $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt) | bordeaux |
| Diphenylamin | olive |
| Dimethylanilin | olive. |

In der gleichen Weise wie andere Tetrazoverbindungen liefert auch die Tetrazosalicylsäure mit 1 Mol. der Phenole oder Amine Zwischenkörper, die sich weiter zu gemischten Azofarbstoffen combiniren lassen. Auch diese Farbstoffe zeigen die werthvolle Eigenschaft, Wolle mit Hülfe von Chrombeizen wasch- und walkecht zu färben. 16,8 Kilogrm. Diamidosalicylsäure werden z. B. in 400 Liter Wasser und 120 Kilogrm. Salzsäure gelöst und bei niederer Temperatur mit 14 Kilogrm. Nitrit diazotirt. Die Tetrazoverbindung wird langsam in die auf — 2° abgekühlte Lösung von 36 Kilogrm. Amidonaphtoldisulfosäure H und 150 Kilogrm. Soda in 1500 Liter Wasser eingerührt. Man gibt dann eine Lösung von 14,4 Kilogrm. $\beta$-Naphtol in 200 Liter Wasser und 10 Kilogrm. 40proc. Lauge hinzu, nach etwa 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz abgeschieden; er färbt chromirte Wolle blauschwarz [1]). — Die Tetrazoverbindung aus 16,8 Kilogrm. Diamidosalicylsäure lässt man in eine Lösung von 25 Kilogrm. naphtionsaurem Natron und 144 Kilogrm. Natriumacetat in 1000 Liter Wasser einfliessen. Nach kurzer Zeit ist der rothbraun gefärbte Zwischenkörper fertig gebildet und keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar. Man gibt dann eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 28 Kilogrm. $\gamma$-amidonaphtolsulfosaurem Natron hinzu. Nach 12 Stunden macht man mit Soda alkalisch und fällt aus der erwärmten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er färbt chromgebeizte Wolle bordeauxroth.

Disazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 68462). Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpat. (55 648) die $\gamma$-Amidonaphtolsulfosäure durch die Amidonaphtolmonosulfosäure H, so erhält man, namentlich dann, wenn in alkalischer Lösung gearbeitet wird, werthvolle schwarze Disazofarbstoffe. Die Amidonaphtolmonosulfosäure H wird dargestellt, indem Naphtalin-$\beta$-sulfosäure zweifach nitrirt, zu Diamidonaphtalinmonosulfosäure redu-

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 438.

letztere mit Mineralsäuren erhitzt wird. Die Säure ist nahezu in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Das Na-Salz löslich. Salpetrigsäure liefert die in Wasser unlösliche, gelb Diazoverbindung. Man erhält aus Amidonaphtolmonosulfo- und der Tetrazoverbindung von Benzidin schwarzblau, Tolidin arz. — Auch in dem Verfahren des Pat. 57 857 lässt sich die phtolmonosulfosäure H mit Vortheil verwenden. Man gelangt mischten Farbstoffen, welche in ihren Eigenschaften den ent- den Farbstoffen des Pat. 57 857 im wesentlichen gleichen.

hte braune Wollfarbstoffe erhält man nach Casella D. R. P. Nr. 71 178) aus Disazofarbstoffen. 60 Kilogrm. des es aus Benzidin, Salicylsäure, $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure wer- 000 Liter Wasser gelöst; nach dem Abkühlen auf 10° werden rm. Nitrit und hierauf 100 Kilogrm. Salzsäure hinzugegeben. stündigem Stehen wird die braune Diazoverbindung abfiltrirt, kstand mit 2000 Liter Wasser angerührt und zur Lösung rm. 25proc. Ammoniak hinzugesetzt. Unter starker Gasentwick- tt die Bildung des braunen Farbstoffes ein. Nach 12 bis den ist meist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar; der wird alsdann ausgesalzen und abfiltrirt. Er ist im Wasser mit ner Farbe löslich, zieht nur schwach auf ungebeizte Baum- und färbt auf chromirter Wolle ein licht- und walkechtes gelb- raun. — Oder 60 Kilogrm. des Farbstoffes Benzidin-Salicylsäure- phtylaminsulfosäure werden diazotirt. Zu der mit Wasser an- mten Diazodisazoverbindung werden 50 Kilogrm. Natriumacetat Nach 12 bis 14 Stunden ist die Zersetzung bei gewöhnlicher tur beendet. Man macht schwach alkalisch und salzt aus. stoff färbt chromirte Wolle echt gelbbraun. — Das Verfahren h auf der Faser vorgenommen werden. Die mit den Farb- gefärbte Wolle wird mit Salpetrigsäure behandelt und kommt ein acetat- oder alkalihaltiges Bad, worin sie etwa 12 Stunden leibt. Man kann dabei die Wolle vorher mit Chrom beizen oder h der Entwicklung einer Chromirung unterwerfen.

ofarbstoffe der Amidonaphtoldisulfosäure von a & Cp. (D. R. P. Nr. 70 031). Aus den durch Combination zoverbindungen mit der Diamidonaphtalin-$\alpha$-disulfosäure er- Farbstoffen gelingt es, unter gewissen Bedingungen eine Amido- abzuspalten und durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Bei mwandlung erhält man Farbstoffe, welche identisch sind mit den zoverbindungen und der Amidonaphtoldisulfosäure H in alkali- ösung gebildeten Farbstoffen. Die Amidonaphtoldisulfosäure H, aus Diamidonaphtalin-$\alpha$-disulfosäure durch Erhitzen mit Mineral- entsteht, ist identisch mit der Säure, die aus der Koch'schen lamintrisulfosäure in der Alkalischmelze gebildet wird. Daher Farbstoffe, welche nach dem vorliegenden Verfahren erhalten , identisch mit den Farbstoffen des Pat. 62 368. Als geeignete

Mittel zur Ueberführung kommen verdünnte Mineralsäuren und wässerige kaustische Alkalien zur Verwendung. — 46,5 Kilogrm. des aus 1 Aeq. Diazobenzol und 1 Aeq. Diamidonaphtalin-α-disulfosäure erhaltenen braunen Farbstoffes werden in 1000 Liter Wasser gelöst und 100 Kilogrm. Salzsäure (21° B.) hinzugegeben. Man erwärmt zunächst auf 60°. Bei dieser Temperatur beginnt die violette Farbe der Flüssigkeit allmählich in roth überzugehen. Zum Schluss erwärmt man kurze Zeit zum Kochen. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. In der Lösung findet sich 1 Aeq. Chlorammonium; oder 62 Kilogrm. des aus 1 Aeq. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) und 1 Aeq. Diamidonaphtalin-α-disulfosäure erhaltenen Farbstoffes werden mit 300 Liter Wasser und 120 Kilogrm. Natronhydrat so lange zum Kochen erhitzt, bis die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat. Durch Neutralisiren wird der Farbstoff abgeschieden. — In analoger Weise werden die Combinationen behandelt, welche aus Diazotoluol, Diazoxylol, Diazoazobenzol- und Toluolsulfosäuren, Diazobenzoësäure, Diazonaphtalin, Diazoazobenzol, Diazonaphtalinsulfosäure u. s. f. erhalten werden. Die sämmtlichen Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade roth bis blauroth. Sie besitzen ein gutes Egalisirungsvermögen; sie zeigen die für alkalisch combinirte Amidonaphtolsulfosäurefarbstoffe charakteristische Eigenschaft der Diazotirbarkeit.

Polyazofarbstoffe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 71487) werden Farbstoffe aus Tetrazokörpern und Amidonaphtoldisulfosäure H diazotirt und mit einer Reihe von Phenolen und Aminen gekuppelt. Je nachdem man nun 1 oder 2 Mol. Salpetrigsäure einwirken lässt, erhält man die halb oder ganz diazotirten H-Säurederivate, und entsprechend bei weiterer Combination zwei Reihen von Farbstoffen. 91,8 Kilogrm. des blauen Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. H-Säure werden in saurer Lösung mit 7 Kilogrm. Nitrit diazotirt, es entsteht sofort die grünblau gefärbte Diazoverbindung. Die Farbe derselben geht durch Alkalien in violett über. Lässt man die Diazoverbindung in eine alkalische Lösung von 11 Kilogrm. Resorcin einlaufen, so entsteht ein Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle grün färbt. — Oder 85 Kilogrm. des Farbstoffes aus 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. H-Säure werden zusammen mit 7 Kilogrm. Nitrit in 1000 Liter Wasser gelöst. Mit 30 Kilogrm. Salzsäure wird hierauf angesäuert. Die Diazoverbindung scheidet sich grösstentheils aus. Trägt man dieselbe in eine alkalische Lösung von 14,4 Kilogrm. α-Naphtol ein, so entsteht eine blauschwarz gefärbte Lösung, aus welcher der Farbstoff mit Kochsalz niedergeschlagen wird. Dieser färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — 85 Kilogrm. des vorigen Farbstoffes werden mit 14 Kilogrm. Nitrit gelöst und 60 Kilogrm. Salzsäure hinzugegeben. Die grünschwarz gefärbte Tetrazoverbindung wird in die alkalische Lösung von 29 Kilogrm. α-Naphtol eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich in Form eines schwarzen Niederschlages aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle grauschwarz. — In analoger Weise werden die anderen Farbstoffe der

Gruppe gewonnen. Im allgemeinen zeigen dieselben dunkle Töne. Die durch einfache Diazotirung gebildeten Farbstoffe zeigen sattere, grüne bis blauschwarze Töne, während die aus doppelter Diazotirung hervorgegangenen Substanzen mehr graugrüne bis grauschwarze Töne färben. Sämmtliche Farbstoffe haben eine grosse Affinität zur ungebeizten Baumwolle. Ihre Lichtechtheit ist hervorragend. Bei dem als Ausgangsmaterial dienenden Disazofarbstoff ist die Natur des dazu verwendeten p-Diamins von nebensächlicher Bedeutung und fast ohne Einfluss auf die Nüance. Es wird das gleiche Resultat erzielt, wenn statt des Benzidinfarbstoffes die analogen, in alkalischer Lösung gebildeten Farbstoffe aus Methylbenzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin und Amidonaphtoldisulfosäure H verwendet werden. Die zur Anwendung kommenden Phenole und Amine üben hingegen einen wesentlichen Einfluss auf die Nüance der Farbstoffe aus. Die genannten Disazofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle:

| | einfach diazotirt und combinirt mit: | doppelt diazotirt und combinirt mit: |
|---|---|---|
| Phenol | schwarz | grau |
| Resorcin | grün | grüngrau |
| m-Phenylendiamin | schwarz | grauschwarz |
| m-Toluylendiamin | schwarz | grauschwarz |
| $\alpha$-Naphtylamin | dunkelblau | schwarzblau |
| $\beta$-Naphtylamin | blau | schwarzblau |
| $\alpha$-Naphtol | blau | grauschwarz |
| $\beta$-Naphtol | blauschwarz | schwarz |
| $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure | blauschwarz | grauschwarz |
| $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure | blauschwarz | grauschwarz. |

Da die als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffe selbst ungebeizte Baumwolle färben und da die Tetrazoderivate derselben an der Faser haften, so kann das beschriebene Verfahren auch auf der Faser selbst zur Ausführung kommen.

Azofarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 70 345). Die Amidonaphtoldisulfosäure H, welche durch Erhitzen der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Mineralsäuren oder durch Verschmelzen der im Pat. 56 058 beschriebenen $\alpha$-Naphtylamintrisulfosäure mit Aetzalkalien erhalten wird, zeigt die im Pat. 55 648 beschriebene, für die Gruppe der Amidonaphtolsulfosäuren charakteristische Eigenschaft, sich in saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, in welchen die Amidogruppe mit der Azogruppe in Verbindung getreten, die Hydroxylgruppe aber activ geblieben ist. Der Zusammenhang der Amidogruppe mit dem Kern scheint nun durch die innere Bindung stark gelockert zu sein; wenigstens gelingt es mit der grössten Leichtigkeit, dieselbe abzuspalten und durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Als geeignete Mittel haben sich erwiesen: die salpetrige Säure, welche unmittelbar verändernd wirkt, ohne Bildung einer beständigen Diazoverbindung, ferner: verdünnte Mineralsäuren und wässerige kaustische Alkalien. Die bei dieser Reaction entstehenden Farbstoffe sind identisch mit den entsprechenden Azoderivaten der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfo-

säure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Pat. 56 058 mit Aetzalkalien erhalten wird. Sie zeichnen sich durch lebhafte und sehr blaustichige Töne aus, sowie durch ein bemerkenswerthes Egalisirungsvermögen. Sie besitzen ferner die Eigenthümlichkeit, mit Metallbeizen unter Farbänderung Lacke zu bilden und liefern z. B. mit Chrombeizen gefärbt schwarze Töne. Die in alkalischer Lösung aus der H-Säure entstehenden Azofarben liefern normale Diazoverbindungen und sind nicht in der Weise durch Säuren oder Alkalien veränderlich, wie die sauer gebildeten Farbstoffe [1]).

Schwarze Azofarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 71 329). An Stelle von Amidonaphtolsulfosäure, deren Verwendung in Pat. 58 699 (III. Zusatz z. Pat. 39 029) beschrieben ist, lassen sich die Amidonaphtole selbst verwenden. Die Waschechtheit der Farbstoffe ist in diesem Falle eine grössere. Von den Amidonaphtolen eignen sich am besten die Verbindungen $\beta_1\beta_4$, ferner $\alpha_1\alpha_4$ und $\alpha_1\alpha_3$. Die Darstellung der Farbstoffe schliesst sich vollständig der Bildung der $\beta$-Naphtolfarben an. Die Färbungen zeigen folgende Töne:

| | Amidonaphtol und $\beta_1\beta_4$ | $\alpha_1\alpha_4$ | $\alpha_1\alpha_3$ |
|---|---|---|---|
| $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure: (Patent 27 346) | violettschwarz, | grauschwarz, | grauschwarz. |

Die Naphtylendiamine $\beta_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_4$ und $\alpha_1\alpha_3$ reagiren ganz analog dem $\beta$- bezw. $\alpha$-Naphtylamin, deren Verwendung in Pat. 50 907 (II. Zus. z. Pat. 39 029) beschrieben ist. Die Farbstoffe zeigen auch hier eine bedeutende Intensität und grosse Waschechtheit. Von den aus m-Phenylendiamin abgeleiteten Produkten (Pat. 42 992) unterscheiden sie sich wesentlich durch Nüance und Echtheit. Die Produkte jenes Patentes sind braun bis rothviolett und können mit Säuren nicht gefärbt werden, während die hier beschriebenen Farbstoffe säureechte schwarze Färbungen liefern. Man erhält aus:

| | Naphtylendiamin und $\beta_1\beta_4$ | $\alpha_1\alpha_3$ | $\alpha_1\alpha_4$ |
|---|---|---|---|
| $\alpha$-Naphtylaminsulfosäure: (Patent 27 346) | violettschwarz, | grünschwarz, | blauschwarz. |

Zur Herstellung basischer säureechter Monoazofarbstoffe, welche die salzbildende Gruppe in einer Seitenkette enthalten, sollen nach Casella (D. R. P. Nr. 70 678) benzyldialkylamine mit Phenolen oder Aminen verbunden werden. 15 Kilogrm. p-Amidobenzyldimethylamin werden mit 40 Kilogrm. Salzsäure gelöst und in der Kälte 7 Kilogrm. Nitrit eingetragen. Die leicht lösliche Diazoverbindung lässt man in eine verdünnte Lösung von 14,5 Kilogrm. $\beta$-Naphtol, in 4 Kilogrm. Natronhydrat und 40 Kilogrm. Soda einlaufen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff vollständig in orangefarbenen Flocken aus, die sich in eine glänzende theerige Masse vereinigen. Man isolirt den

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 547.

Farbstoff, löst denselben in 12 Kilogrm. Salzsäure und 200 Liter Wasser auf und fällt das Chlorhydrat aus der Lösung mit Kochsalz aus. Es wird als theerige Masse von grünem Reflex erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich mit Orangefarbe und färbt ebenso tannirte Baumwolle. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht. — 17 Kilogrm. p-Amidobenzyldiäthylamin werden in 40 Kilogrm. Salzsäure gelöst und zu der erkalteten, mit wenig Eis versetzten Lösung eine concentrirte Lösung von 7 Kilogrm. Nitrit hinzugegeben. Die Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 17 Kilogrm. Diphenylamin in 100 Liter Alkohol einfliessen. Nach 12 Stunden wird mit verdünnter Natronlauge vorsichtig neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Die unlösliche, gelb gefärbte freie Farbstoffbase bleibt zurück. Sie wird mit 12 Kilogrm. Salzsäure gelöst und die wässerige Lösung mit Kochsalz gefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt tanningebeizte Faser gelb, in der Nüance des Phosphins, ist jedoch bedeutend intensiver und alkalibeständiger als dieses. — In ganz analoger Weise werden die Combinationen mit anderen Phenolen und Aminen erhalten; besonders werthvoll sind:

| Farbstoff aus p-Diazobenzyldialkylamin und | färbt tannirte Baumwolle: |
|---|---|
| Phenol | gelb, |
| Resorcin | gelb, |
| Diphenylamin | gelb (bräunlich), |
| m-Oxydiphenylamin | orange, |
| m-Aethoxydiphenylamin | braunorange, |
| Diphenyl-m-phenylendiamin | braun, |
| Ditolyl-m-phenylendiamin | braun, |
| α-Naphtylamin | bordeaux, |
| Monoäthyl-α-naphtylamin | bordeaux, |
| Phenyl-α-naphtylamin | braunbordeaux, |
| β-Naphtylamin | orange, |
| Monoäthyl-β-naphtylamin | roth, |
| Phenyl-β-naphtylamin | roth, |
| α-Naphtol | orange (bräunlich), |
| β-Naphtol | orange, |
| Dioxynaphtalin $\beta_1\beta_4$ | orange, |
| Dioxynaphtalin $\alpha_1\alpha_3$ | braunroth, |
| Dioxynaphtalin $\alpha_1\beta_4$ | roth, |
| Dioxynaphtalin $\beta_1\beta_2$ | dunkelbraun. |

Die entsprechenden aus o-Diazobenzyldialkylamin abgeleiteten Azocombinationen zeigen die gleichen Färbeeigenschaften und Töne. — Die Chlorhydrate und Sulfate der sämmtlichen Farbstoffe sind leicht löslich in Wasser. Die freien Farbstoffbasen sind unlöslich. Mit Stearinsäure und Harzsäuren bilden dieselben schwer lösliche, schön gefärbte Salze, die als sogenannte Fettfarben vortheilhaft verwendet werden können.

Naphtalinhaltige Thioninfarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 68141). Zur Darstellung von naphtalinhaltigen Thioninfarbstoffen soll man Sulfobenzylmethyl-(äthyl-)p-phenylendiaminthiosulfosäuren nach dem Verfahren des Pat. 46805 bei Gegenwart von α-Naphtylamin, Monomethyl-(äthyl-)α-naphtylamin, α-Naphtylaminsulfo-

säure $\alpha_1\beta_1$, $\alpha$-Naphtol, $\alpha$-Oxynaphtoësäure, $\alpha$-Naphtolmonosulfosäure $\alpha_1\beta_1$ oxydiren und die entstandenen Indaminsulfosäuren in chlorzinkhaltiger Lösung erhitzen. — 30 Kilogrm. Benzyläthyl-p-phenylendiaminsulfosäure (welche man durch Nitrosirung und Reduction aus der Sulfosäure des Benzyläthylanilins erhält) werden mit 23 Kilogrm. Salzsäure (21° B.) in 300 Liter Wasser gelöst und dann mit 100 Kilogrm. einer Chlorzinklösung von 55° B. vermischt. Man lässt dann eine Lösung von 25 Kilogrm. Natriumthiosulfat einfliessen und oxydirt mit 10 Kilogrm. Kaliumbichromat, die, in 100 Liter Wasser gelöst, unter gutem Rühren rasch hinzugegeben werden. Man erhält nach kurzem Stehen eine farblose Flüssigkeit, welche die gebildete Sulfobenzyläthyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure enthält. — Eine Lösung von 42 Kilogrm. Sulfobenzyläthyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure wird z. B. mit einer Lösung von 18 Kilogrm. $\alpha$-Naphtylaminchlorhydrat vermischt. Hierzu gibt man eine Lösung von 30 Kilogrm. Kaliumbichromat und 100 Kilogrm. Chlorzinklauge. Das dunkelgrüne, schwer lösliche Indamin verwandelt sich beim Kochen in den unlöslichen Chromlack des Farbstoffes. Durch Behandeln des letzteren mit Alkalien oder Säuren wird der Farbstoff isolirt. Er ist schwer löslich und kann durch Sulfoniren in blaue Farbstoffe übergeführt werden, die sich zum Färben der Wolle eignen. Dem $\alpha$-Naphtylamin analog, verhalten sich seine Alkylderivate (Methyl-Aethyl-$\alpha$-Naphtylamin).

Monosulfosäure des $\alpha_1$-$\alpha_2$-Amidoacetnaphtalids erhält man nach Dahl & Co. (D. R. P. Nr. 66 354) durch Sulfurirung desselben mit stark rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 40 bis 50°. Mit Aminen, Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren bildet die Diazoverbindung zum Theil sehr werthvolle Farbstoffe.

Trisazofarbstoff aus Amidonaphtolsulfosäure nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 67 258). Diejenige Amidonaphtolsulfosäure, welche aus der Dioxynaphtalinsulfosäure des Pat. 57 114 durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht, gibt mit gewissen Diazoverbindungen werthvolle Farbstoffe. Von besonderer Bedeutung ist derjenige Farbstoff, welcher durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-$\alpha$-naphtylamins auf diese Amidonaphtolsulfosäure entsteht. Das p-Amidobenzolazo-$\alpha$-naphtylamin lässt sich zweimal diazotiren und bildet dann mit 2 Mol. eines Amins, Phenols u. s. w. bez. deren Sulfosäuren Trisazofarbstoffe, welche Baumwolle ohne Beize anfärben. Solche Trisazofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Pat. 40 740 bekannt geworden. Die daselbst beschriebenen Farbstoffe sind jedoch wenig werthvoll und sind des schwierig zu beschaffenden p-Diamidoazobenzols wegen zu theuer; auch haben die Farbstoffe wenig Verwandtschaft zur Pflanzenfaser. Dagegen haben die Farbstoffe aus p-Amidobenzolazo-$\alpha$-naphtylamin eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwolle und sind durch ihren kräftigen blauvioletten Ton ausgezeichnet. Der aus der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-$\alpha$-naphtylamins und 2 Mol. der neuen Amidonaphtolsulfosäure dargestellte Trisazofarb-

stoff besitzt ausserdem gegenüber den Farbstoffen des Pat. 40 740 die sehr werthvolle Eigenschaft, dass er sich auf der Faser abermals diazotiren und mit Aminen, Phenolen u. dgl. zu neuen Farbstoffen combiniren lässt, so dass auf diese Weise neue Farbentöne entstehen. Diese neuen Färbungen sind wesentlich kräftiger und waschechter als die ursprüngliche Ausfärbung. — 25 Kilogrm. Amidobenzolazo-$\alpha$-naphtylamin werden mit 60 Kilogrm. Salzsäure und 14 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron diazotirt und nach mehrstündigem Stehen bei 0 bis 5° zu einer mit 40 Kilogrm. Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 52 Kilogrm. $\beta$-Amido-$\alpha$-naphtolmonosulfosäure gegeben. Der Farbstoff bildet sich sofort und fällt zum grössten Theil aus. Durch Zusatz von Kochsalz wird die Fällung vervollständigt. Der Farbstoff bildet ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, löst sich in Wasser mit braunvioletter Farbe und färbt Baumwolle im neutralen oder schwach alkalischen, Wolle in schwach saurem Bade intensiv blauviolett.

Amidonaphtolsulfosäure von Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 70 285). Wird die Dioxynaphtalinsulfosäure des Pat. 57 114, welche ein Hydroxyl in der $\beta$-Stellung besitzt, mit wässerigem Ammoniak unter Druck erhitzt, so erhält man eine neue Amidonaphtolsulfosäure $OH : SO_3H : NH_2 = \alpha_1 \alpha_2 \beta_3$. Die freie Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich. Die Diazoverbindung ist dunkelgelb und in Wasser etwas löslich. Der Farbstoff der Diazoverbindung mit R-Salz ist gelbroth und ziemlich schwer löslich. Tetrazodiphenyl erzeugt mit der $\beta_3$-Amido-$\alpha_1$-naphtol-$\alpha_2$-sulfosäure zweierlei Farbstoffe, je nachdem die Combination in essigsaurer oder alkalischer Lösung vor sich geht.

Beizenfärbende Azofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 66 434). Ersetzt man in dem Verfahren des Pat. 60 373 Benzidin durch p-Phenylendiamin, so gelangt man zu noch schöneren gelben Beizenfarbstoffen. Während sich aber p-Oxyamidodiphenyl direct mit Salicylsäure kuppelt (Pat. 52 661), ist dies bei dem analogen p-Amidophenol nicht mehr der Fall, indem dessen Diazoverbindung sich unter keinen Umständen mit Salicylsäure bez. Kresotinsäure combiniren lässt. Indessen kann man auf Umwegen zu den aus p-Amidophenol und Salicylsäure bez. deren Homologen bestehenden Azofarbstoffe gelangen, wenn man von der Amidobenzolazosalicylsäure bez. Amidobenzolazokresotinsäure ausgeht. Diese Säuren lassen sich leicht nach dem im Pat. 46 737 angegebenen Verfahren erhalten, indem man diazotirtes Monoacetyl-p-phenylendiamin mit Salicylsäure bez. den Kresotinsäuren kuppelt und die so erhaltenen Acetylamidobenzolazooxycarbonsäuren durch Kochen mit Säuren in die acetylfreien Verbindungen verwandelt. Aus den Diazoderivaten der letzteren werden dann weiter durch Kochen mit Wasser bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren die entsprechenden Oxybenzolazooxycarbonsäuren auf bekannte Weise gewonnen, welche als gelbe Beizenfarbstoffe hohen technischen Werth besitzen. — Die aus 10 Kilogrm. p-Amidoacetanilid nach Pat. 46 737 gewonnene Amidobenzolazosalicylsäure wird in bekannter

Weise mittels 4,3 Kilogrm. Nitrit diazotirt und die innerhalb kurzer Zeit fertig gebildete orangerothe Diazoverbindung abfiltrirt. Letztere wird darauf mit 1000 Liter Wasser und 50 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. langsam zum Kochen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung bei dieser Temperatur erhitzt. Nachdem heiss filtrirt worden ist, scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten die Oxybenzolazosalicylsäure in krystallisirter Form aus. Dieselbe wird abfiltrirt und, nachdem sie durch Umlösen gereinigt worden ist, in fester Form oder als Paste benutzt. Die Färbungen, welche mittels derselben auf chromgebeizter Wolle erzielt werden, besitzen klaren, grünlichgelben Ton. Verwendet man in obigem Beispiel an Stelle der Salicylsäure die o- oder m-Kresotinsäure, so gelangt man zu analogen Farbstoffen.

Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender, sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 66 688). Nach Pat. 61 707 werden blauviolette, blaugrüne bis schwarze secundäre Disazofarbstoffe erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure, Toluidindisulfosäure, $\alpha$-Naphtylaminomono- und disulfosäure, $\beta$-Naphtylaminomono- und $\beta$-Naphtylamindisulfosäure auf $\alpha$-Naphtylamin einwirken lässt und die so entstandenen Amidoazoprodukte nach dem Weiterdiazotiren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure S kuppelt. Wird letztere Säure durch die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-disulfosäure S ersetzt, so gelangt man zu analogen Farbstoffen, welche im Pat. 62 945 beschrieben sind. Man kann nun einerseits an Stelle von $\alpha$-Naphtylamin als mittlere Componente auch $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol des Pat. 49 448 verwenden, andererseits die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure bez. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-disulfosäure dieser letzten, $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol als mittlere Componente enthaltenden, Farbstoffe auch durch die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta$-disulfosäure und drittens die in den oben genannten zwei Pat. 61 707 u. 62 945 als Ausgangsmaterial benutzten Amidosäuren, wie Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure u. s. w., durch p-Amido-o-phenolsulfosäure ersetzen. Die auf diese Weise erhaltenen blauen Farbstoffe unterscheiden sich von den entsprechenden Produkten der genannten Patente durch ihren mehr oder weniger grünlichen Ton. Als besonders werthvoll haben sich bislang erwiesen: 1. diejenigen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von diazotirter p-Sulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure ($NH_2 : SO_3H : CH_3 = 1:2:4$), oder Xylidinmonosulfosäure, die aus $\alpha$-Amido-m-xylol ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$), durch Sulfiren gewonnen wird, auf $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, durch Weiterdiazotiren der hierbei entstehenden Amidonaphtolazobenzol- (-toluol- bez. -xylol-) sulfosäuren und durch Combiniren der Diazoprodukte mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure erhalten werden; — 2. die beiden Farbstoffe, welche aus p-Sulfanilsäure durch Diazotiren und Kuppeln mit $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, durch Weiterdiazotiren der so gebildeten Amidoazoverbindung und Combiniren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-disulfosäure bez. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-

β-disulfosäure entstehen; — 3. der aus diazotirter p-Amido-o-phenolsulfosäure durch Combiniren mit α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren des erhaltenen Amidoazoprodukts und Kuppeln mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure entstehende Farbstoff, welcher den in dem Pat. 61 707 beschriebenen Produkten analog ist. — Es werden z. B. 17,3 Kilogrm. p-Sulfanilsäure in bekannter Weise mit 7 Kilogrm. Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung lässt man in eine salzsaure Lösung von 15,9 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol einfliessen. Nach kurzem Stehen ist die Bildung der Amidonaphtolazobenzolsulfosäure beendigt und man lässt nun direct eine wässerige Lösung von 7 Kilogrm. Natriumnitrit zufliessen. Die Diazoverbindung scheidet sich aus, wird abfiltrirt und in eine mit essigsaurem Natron und wenig Essigsäure versetzte eiskalte Lösung von 26,2 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Die Bildung des Farbstoffes, welche sofort eintritt, lässt sich durch gelindes Erwärmen schnell zu Ende führen. Nach dem Alkalischmachen wird der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren u. s. w. isolirt; derselbe färbt Wolle in saurem Bade blau.

In den Zusatzpat. 66 693, 67 259 u. 67 261 werden noch mehrere entsprechende Farbstoffe beschrieben [1]). Es wird z. B. die aus 24,5 Kilogrm. des Natronsalzes der Clève'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure β mittels 7 Kilogrm. Nitrit erhaltene Diazoverbindung langsam zu einer schwach sauren Lösung von 14,3 Kilogrm. α-Naphtylamin zugegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen ist die Bildung der Amidoazoverbindung beendigt. Man macht alkalisch, filtrirt letztere ab und diazotirt dieselbe in bekannter Weise mittels 7 Kilogrm. in schwach saurer Lösung. Das schwer lösliche Diazoprodukt wird nach längerem Stehen abfiltrirt, ausgewaschen und in eine mit etwa 50 Kilogrm. essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Zur Beendigung der Farbstoffbildung wird einige Zeit bei 60 bis 70° vorsichtig erwärmt. Man macht hierauf alkalisch und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen. Derselbe färbt gewöhnliche Wolle in saurem Bade blauschwarz. — Ferner:

| Farbstoff aus: | | Färbung auf Wolle: |
|---|---|---|
| m-Sulfanilsäure | + α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure | blau |
| o-Toluidinsulfosäure | | graustichig blau |
| p-Amidophenolsulfosäure | | graugrün |
| $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_2$-monosulfosäure | | olive |
| $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_3$-monosulfosäure | | dunkelgrün |
| $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4$-monosulfosäure | | violettschwarz |
| α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Pat. 40 571) | | röthlichblau |
| α-Naphtylamintrisulfosäure (Pat. 56 058) | | blau |
| $\beta_1$-Naphtylamin-$\beta_3$-monosulfosäure | | grünschwarz |
| $\beta_1$-Naphtylamin-$\beta_4$-monosulfosäure | | grünblau |
| β-Naphtylamindisulfosäure R | | dunkelgrünlichblau |
| β-Naphtylamindisulfosäure F | | grünlichblau |
| β-Naphtylamintrisulfosäure (Pat. 27 378) | | grünlichblau |

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 206.

Blaue directfärbende Disazofarbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 68 344) aus Diamidodiphenoläthern. Man soll Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther anstatt auf die im Hauptpat. 38 802 verwendeten Phenole und Amine hier auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure (C) einwirken lassen, welche aus der durch Weitersulfiren der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen $\alpha$-Naphtoldisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten werden kann. — 24,4 Kilogrm. Diamidodiphenolmethyläther werden in bekannter Weise diazotirt; die erhaltene Lösung des Tetrazodiphenoläthers lässt man in eine mit Natriumacetat versetzte oder sodaalkalische Lösung von 55 Kilogrm. dioxynaphtalinmonosulfosaurem C Natron einfliessen. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Farbstoff als unlöslicher Niederschlag ab. Man kocht nun auf (im Falle man eine essigsaure Lösung benutzt hat, nach vorheriger Neutralisation mit Soda) und filtrirt nach einiger Zeit den Farbstoff ab, wäscht und trocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade in grünstichigen Tönen an, welche denen durch Einwirkung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure auf Diamidodiphenoläther erhaltenen zu vergleichen sind. Ganz ähnliche Töne erhält man auch bei Verwendung des Aethyläthers des Diamidodiphenols.

Baumwolle direct färbende sekundäre Disazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 69 265). Zur Herstellung von Disazofarbstoffen mit einem $\alpha$-Naphtylaminrest in Mittelstellung und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure in Endstellung aus den Diazoverbindungen von Dehydrothiotoluidin- bez. Primulinderivaten soll man $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure S (aus $\alpha$-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571 durch Verschmelzen mit Alkalien), $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von $\alpha$-Naphtoldisulfosäure S entstehenden $\alpha$-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) bez. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta$-disulfosäure (aus der im Pat. 56 058 beschriebenen $\alpha$-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoprodukte kuppeln. — 34,2 Kilogrm. des Natronsalzes der aus Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191°) entstehenden Sulfosäure werden mittels einer wässerigen Lösung von 7 Kilogrm. Nitrit diazotirt, die so erhaltene schwer lösliche Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in die mit 48 Kilogrm. essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 24,3 Kilogrm. des Natronsalzgemisches der drei Clève'schen $\alpha$-Naphtylamin-$\beta$-monosulfosäuren eingetragen. Nach 1tägigem Stehen ist die Bildung des Zwischenproduktes beendigt. Man neutralisirt mit Natron, fügt eine wässerige Lösung von 7 Kilogrm. Nitrit hinzu und versetzt langsam mit Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction. Das entstandene Gemisch wird hierauf in eine Lösung von 26,2 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosaurem Natron und 50 Kilogrm. essigsaurem Natron eingetragen. Zur Beendigung der Farbstoffbildung wird nach längerem Stehen auf etwa 60 bis 70° erwärmt und nach dem Alkalischmachen der Farbstoff

durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Seifenbade rein grün. Es wurden so hergestellt:

| Farbstoff aus: | | + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure S | + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-disulfosäure S | + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta$-disulfosäure |
|---|---|---|---|---|
| Dehydrothio-p-toluidin | + $\alpha$-Naphtylamin | grün | graugrün | grün |
| Dehydrothio-m-xylidin | | graugrün | blaugrau | grün |
| Primulinbase | | grün | graugrün | grün |
| Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure | | grünstichig schwarz | grauschwarz | braunschwarz |
| Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure | | grün | graugrün | graugrün |
| Primulin | | grünstichig schwarz | grünstichig grauschwarz | graubraun |
| Dehydrothio-m-xylidin | + Clève's $\alpha$-Naphtylamin-monosulfosäure $\gamma$ | graustichig grün | graugrün | graugrün |
| Primulinbase | | grünstichig schwarz | grünstichig grau | graustichig grün |
| Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure | | grün | grünstichig grau | grünlichgrau |
| Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure | | grün | grünstichig grau | grün |
| Primulin | | grün | graugrün | graugrün |
| Dehydrothio-p-toluidin | + Clève's $\alpha$-Naphtylamin-monosulfosäure $\beta$ | grünstichig grau | grau-graubraun | grün |
| Dehydrothio-m-xylidin | | graustichig grün | grünstichig grau | graustichig grün |
| Primulinbase | | grünstichig schwarz | grünstichig schwarz | graustichig grün |
| Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure | | grün | graugrün | grün |
| Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure | | grün | graugrün | grün |
| Primulin | | grün | graugrün | graugrün |
| Dehydrothio-p-toluidin | + Clève's $\alpha$-Naphtylamin-monosulfosäure $\delta$ + | grünstichig schwarz | grauschwarz | blaugrün |
| Dehydrothio-m-xylidin | | grün | graustichig grün | graustichig grün |
| Primulinbase | | grün | graustichig grün | graustichig grün |
| Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure | | grün | graugrün | graugrün |
| Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure | | grün | graugrün | grün |
| Primulin | | grün | graugrün | graugrün |

Beizenfärbende Nitrosoresorcinazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 71442). Zur Darstellung von beizenfärbenden Nitrosoresorcinazofarbstoffen, die im Mol. mindestens je eine Nitroso- und eine Carboxylgruppe enthalten, soll man die aus diazotirten aromatischen Amidocarbonsäuren und Resorcin erhältlichen Resorcinazofarbstoffe nitrosiren. — 27,5 Gewichtstheile des Farbstoffes aus diazotirter p-Amidosalicylsäure und Resorcin werden unter Zugabe von 4 Th. Natriumhydroxyd in der nöthigen Menge Wasser gelöst; die Lösung wird alsdann mit 7 Th. Natriumnitrit, in 35 Th. Wasser gelöst, versetzt, mit Eis auf 0° abgekühlt und mit 25 Th. Salzsäure (20° B.) allmählich unter beständigem Umrühren angesäuert. Man lässt das Ganze 12 Stunden lang stehen, filtrirt dann ab und wäscht aus. Man erhält so den Farbstoff in Gestalt einer braunen Paste, die auf chromgebeizter Wolle rothbraune Töne erzeugt. — In entsprechender Weise werden die übrigen Nitrosoresorcinazofarbstoffe erhalten, die sämmtlich rothe bis braune Pasten vorstellen und deren Ausfärbungen auf chrom- oder eisengebeizter Wolle sich als echt gegen den Einfluss der Walke erweisen. Die freien Farbstoffsäuren sind in Wasser fast unlöslich, die Alkalisalze lösen sich mit rother bis brauner Farbe in Wasser auf. Die erhaltenen Nüancen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Nitrosofarbstoffe aus Resorcin und diazotirter | 1proc. Ausfärbung mit Chrombeizen | 1proc. Ausfärbung mit Eisenbeizen |
|---|---|---|
| o-Amidobenzoësäure | gelbbraun | olive |
| m-Amidobenzoësäure | gelbbraun | olive |
| p-Amidobenzoësäure | braungelb | olive-gelbbraun |
| Amidophtalsäure | gelbbraun | gelbolive |
| o-Amidosalicylsäure | braunroth | olivebraun |
| p-Amidosalicylsäure | rothbraun | olivebraun |
| Amido-p-oxybenzoësäure | braunroth | olivebraun |
| Amidophenoläther-p carbonsäure | braungelb | gelbolive |
| Amido-o-kresotinsäure | rothbraun | olivebraun |
| Amido-m-kresotinsäure | gelbbraun | olive |
| Amido-p-kresotinsäure | braunroth | olivebraun |

Alkaliechte Azofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 70659). Nach den Angaben der Patente 54116, 57021 und 64017 entstehen werthvolle Azofarbstoffe, wenn Diazoverbindungen mit den Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins combinirt werden. Zu gleichfalls technisch wichtigen Produkten gelangt man, wenn man die aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin durch Kuppeln mit Diazoverbindungen ent-

stehenden Farbstoffe mit sulfirenden Mitteln behandelt. Die als Ausgangsprodukte in diesem Verfahren benutzten Azofarbstoffe werden in üblicher Weise durch Kuppeln der betreffenden Diazoverbindungen mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin (Ann. 247, 356) erhalten, wie auch in den Pat. 51 559 und 52 958 beschrieben. Die Sulfirung selbst geschieht nach den üblichen Methoden unter Verwendung von monohydratischer, rauchender Schwefelsäure u. s. w. Die so durch Weitersulfiren dargestellten Produkte sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht mit denjenigen identisch, welche aus der gleichen Diazoverbindung durch Kuppelung mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-disulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta$-disulfosäure gewonnen werden. Die so erhaltenen neuen Produkte besitzen, hinsichtlich der Nüancen und der technischen Verwendung, mindestens den gleichen Werth, wie die in den Pat. 54 116, 57 021 und 64 017 beschriebenen Farbstoffe. — Die aus 13 Kilogrm. salzsaurem Anilin mittels 7 Kilogrm. Nitrit in salzsaurer Lösung erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man unter Umrühren in ein, aus etwa 30 Kilogrm. essigsaurem Natron und 16 Kilogrm. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin hergestelltes, mit viel Wasser unter Zusatz von Essigsäure angerührtes, Gemisch einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen ist die Kuppelung beendet.. Der vollständig abgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Das so dargestellte trockene Produkt wird in fein gesiebtem Zustande in die etwa 5- bis 10fache Menge monohydratische Schwefelsäure eingetragen und bei etwa 40 bis 50° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich leicht in Wasser mit fuchsinrother Farbe löst, die auf Zusatz von Alkali nicht mehr in Gelb umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man das Sulfirungsgemisch nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt den etwa nicht sulfirten Farbstoff ab und isolirt den sulfirten Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen. Derselbe färbt gewöhnliche Wolle im sauren Bade fuchsinroth, chromgebeizte Wolle violettschwarz. — Besonders technisch wichtig sind die aus den Diazoverbindungen der m- und p-Amidobenzolsulfosäure nach dem im vorstehenden Beispiele angegebenen Verfahren gewonnenen Produkte, von denen ersteres mehr gelblich fuchsinrothe, letzteres mehr bläulich fuchsinrothe Nüancen auf gewöhnlicher Wolle erzeugt. Chromgebeizte Wolle wird von den drei Farbstoffen violettschwarz angefärbt. — Auch bei der Darstellung der beiden letztgenannten Farbstoffe entstehen zunächst Sulfosäuren, welche nicht alkalibeständig sind; nach längerem Erwärmen bilden sich die alkalibeständigen Produkte, welche bei weiterem Erhitzen wieder alkaliunbeständig werden, so dass sich allgemein das Ende des Sulfirungsprocesses aus den Nüancenänderungen, welche durch Alkalien hervorgerufen werden, leicht erkennen lässt.

Dinitrodiphenylmethan derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 67 001). Die Darstellung von Dinitrodiphenyl- und Dinitroditolylmethanen geschieht durch Condensation von Formaldehyd mit Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol mit Hülfe der concentrirten Schwefel-

säure. Diese Nitroverbindungen sollen durch Reduction in Nitramine übergeführt werden, welche zu Azofarbstoffen verwendet werden sollen.

Diamidodiphensäure der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 69541). Zur Darstellung der m-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure aus m-Nitrobenzaldehyd soll man m-Nitrobenzaldehyde mit Natronlauge und Zinkstaub kochen und die entfärbte Lösung mit Salzsäure sauer machen. Beide dienen zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Darstellung secundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung aus Dioxynaphtalindisulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 66371). Wolle violett bis blauschwarz färbende Farbstoffe bilden sich, wenn man die Diazoazoverbindungen, welche durch Paarung von Diazosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgender Diazotirung entstehen, auf Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22038 mit Alkali, in neutraler alkalischer oder essigsaurer Lösung einwirken lässt. — 20,9 Kilogrm. o-toluidinsulfosaures Natron werden in 250 Liter Wasser gelöst, mit 25 Kilogrm. 30proc. Salzsäure und einer Lösung von 7 Kilogrm. Nitrit versetzt. Nach 1 Stunde lässt man eine Lösung von 18 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin in 450 Liter Wasser unter Rühren zufliessen. Es bildet sich sofort das Amidoazoprodukt, welches nach 24 Stunden unter guter Kühlung mit einer Lösung von 7 Kilogrm. Nitrit versetzt wird. Nach längerem Rühren ist alles Nitrit verbraucht und die Diazotirung vollendet. Man kann auch so verfahren, dass man das gebildete Condensationsprodukt in das Natronsalz verwandelt, dieses in der zur Lösung eben hinreichenden Menge Wasser löst, dann 7 Kilogrm. Nitrit hinzufügt und behufs Diazotirung unter Rühren und Kühlen 36 Kilogrm. Salzsäure einfliessen lässt. Die fertige Diazoazoverbindung lässt man auf eine alkalisch gehaltene oder mit 20 Kilogrm. essigsaurem Natron versetzte Lösung von 37 Kilogrm. Dioxynaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser einwirken. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalzlösung ausgefällt. Die in dem Beispiel angegebene Menge o-toluidinsulfosauren Natrons kann durch eine äquivalente Menge einer anderen Amidosulfosäure ersetzt werden. Je nach Wahl erhält man verschieden gefärbte und verschieden lösliche Endprodukte. So z. B. wird die Nüance viel blaustichiger, wenn man Naphtylaminsulfosäuren anwendet, und die Löslichkeit in Wasser eine bedeutend grössere, wenn man Polysulfosäuren anwendet.

Baumwolle directfärbende Disazofarbstoffe erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 68237) aus mp-Diamidophenylbenzimidazol. 11,2 Th. Diamidophenyl-benz-imidazol werden unter Zusatz von 36 Th. Salzsäure (30proc.) in so viel Wasser gelöst, dass etwa eine 10proc. Lösung entsteht und behufs Diazotirung bei 0 bis 5° mit 6,9 Th. Nitrit, in etwa 35 Th. Wasser gelöst, versetzt. Die Tetrazoverbindung bildet sich glatt und bleibt in Lösung. Hierauf lässt man die so erhaltene Tetrazolösung bei 0° in eine etwa 10proc. Lösung von 15 Th.

Salicylsäure und 35 Th. Soda einlaufen. Die Vereinigung tritt sofort ein und ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Der entstandene Farbstoff scheidet sich aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt. — In die so erhaltene Tetrazollösung von 11,2 Th. Diamidophenylbenz-imidazol lässt man bei 0° eine 10proc. Lösung von 12 Th. naphtionsaurem Natron und 45 Th. Natriumacetat einlaufen und rührt 3 bis 4 Stunden. Alsdann lässt man bei dieser Temperatur das so erhaltene Zwischenprodukt in eine etwa 10proc. Lösung von 6 Th. Resorcin und 35 Th. Soda einlaufen und lässt weitere 12 Stunden rühren. Der Farbstoff scheidet sich während der Operation aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt [1]).

Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70983) aus p-Diamidophenylbenzimidazol. Direct ziehende Azofarbstoffe für Baumwolle von grossem technischen Werth erhält man, wenn man das in Pat. 70862 näher beschriebene p-Diamidophenylbenzimidazol kuppelt mit Phenolen, Naphtolen, deren Carbon- und Sulfosäuren, mit Aminen und Amidosulfosäuren u. s. w., z. B.:

a) einfache Farbstoffe.

Diazotirtes p-Diamidophenylbenzimidazol
+ Phenol,
+ Resorcin,
+ Salicylsäure,
+ o-Kresotinsäure,
+ m-Kresotinsäure,
+ $\alpha$-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther,
+ $\alpha_1$-Naphtol-$\alpha_4$-sulfosäure Schöllkopf,
+ $\alpha$-Naphtoldisulfosäure Schöllkopf (Pat. 40571),
+ Schäffer'sches Salz,
+ $\beta$-Naphtolsulfosäure (Pat. 18027),
+ $\beta$-Naphtoldisulfosäure (Pat. 44079),
+ $\beta$-Naphtoldisulfosäure R (Pat. 3229),
+ $\beta$-Naphtoldisulfosäure G (Pat. 3229),
+ Naphtoldisulfosäure (Pat. 38281),
+ $\beta$-Naphtoltrisulfosäure (Pat. 22038),
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, durch Verschmelzen der $\beta$-Naphtoldisulfosäure G (Pat. 3229) mit Aetzalkalien erhalten,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Pat. 42261),
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der $\alpha$-Naphtoldisulfosäure $\varepsilon$ des Pat. 45776 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der $\alpha$-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der $\beta$-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22038 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der $\alpha$-Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56058 mit Aetzalkali (Chromotropsäure),
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der $\alpha$-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 10785 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten aus der $\alpha$-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der $\alpha$-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571 gewonnen wird, durch Verschmelzen mit Aetzalkali,

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 489.

+ Naphtionsäure,
+ Naphtalidinsulfosäure,
+ β-Naphtylaminsulfosäure Brönner,
+ β-Naphtylaminsulfosäure F des Pat. 39925,
+ β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach den Angaben des Pat. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G des Pat. 3229,
+ β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Pat. 27378 durch Einwirwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229,
+ Amidonaphtolsulfosäure G des Pat. 53076,
+ Amidonaphtolsulfosäure R des Pat. 53076,
+ Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53023,
+ Amidonaphtoldisulfosäure, erhalten aus der α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Nitriren und Reduction aus der Naphtalintrisulfosäure des Pat. 38281 entsteht, durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ m-Phenylendiamin;

b) gemischte Farbstoffe.

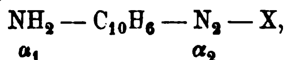
Diazotirtes p-Diamidophenylbenzimidazol
+ < Salicylsäure / α-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther,
+ < Salicylsäure / Dioxynaphtalinsulfosäure, erhalten aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571 durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ < Salicylsäure / Naphtionsäure,
+ < Naphtionsäure / Resorcin,
+ < Naphtionsäure / α-Naphtol,
+ < Naphtionsäure / α-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther,
+ < Naphtionsäure / β-Naphtylaminsulfosäure Brönner,
+ < β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229 / Phenol.

Die neuen Farbstoffe zeichnen sich besonders durch ihre bedeutende Affinität zur Baumwollfaser, durch grosse Seifechtheit und geringe Säureempfindlichkeit aus. In der Nüance erreichen sie die sogen. Congofarben vollständig, übertreffen diese aber durch die oben erwähnten Eigenschaften. Von den Farbstoffen aus m-Diamido-phenylbenzimidazol (Pat. 68237) unterscheiden sich die neuen Farbstoffe durch ihre lebhaftere und bei weitem blauere Nüance. — 11,2 Th. p-Diamidophenylbenzimidazol werden unter Zusatz von etwa 36 Th. 30proc. Salzsäure in so viel Wasser gelöst, dass eine etwa 10proc. Lösung entsteht und behufs Diazotirung bei 0 bis 5° mit 6,9 Th. Nitrit, in etwa 35 Th. Wasser gelöst, versetzt. Die Tetrazoverbindung bildet sich glatt und bleibt in Lösung. Hierauf lässt man die so erhaltene Tetrazolösung bei 0° in eine etwa 10proc. Lösung von 15 Th. Salicylsäure und 35 Th. Soda einlaufen. Die Combination beginnt sofort und ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Der entstandene Farbstoff scheidet sich noch während der Operation aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt. In die so erhaltene Tetrazolösung von 11,2 Th. p-Diamido-

lbenzimidazol lässt man bei 0° eine etwa 10proc. Lösung von 12 Th. onsaurem Natron und 45 Th. Natriumacetat einlaufen und lässt 4 Stunden rühren. Alsdann lässt man bei dieser Temperatur das altene Zwischenprodukt in eine 10proc. Lösung von 6 Th. Resorcin 5 Th. Soda einlaufen und weitere 12 Stunden rühren. Der Farb- cheidet sich während der Operation aus und wird auf die übliche gewonnen und gereinigt.

Ionoazofarbstoffe derselben Farbwerke (D.R.P.Nr. 67 426). chtet von den möglichen 10 isomeren Naphtylendiaminen 7 zu- ch und diese auch zum grössten Theil auf ihre Verwendbarkeit erstellung von Azofarbstoffen geprüft sind, wurde seither nur für lied dieser Reihe eine praktische Verwendung in Aussicht ge- en. Nach dem Pat. 39 954 werden nämlich aus dem $\alpha_1\alpha_3$-Naph- liamin substantive, auf ungebeizte Baumwolle ziehende, toffe hergestellt, welche durch Combination von je 1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$- zonaphtylenchlorid mit 2 Mol. einer Componente entstehen. Diese toffe sind die hervorragendsten der ganzen Farbstoffgruppe, welche von den verschiedenen Naphtylendiaminen ableiten, und liefern rothe und violette Töne. Sie haben jedoch ihrer mangelhaften schaften wegen eine technische Bedeutung nicht erlangt. Dagegen hen äusserst werthvolle, im sauren Bade rothbraun, roth, blau- t bis reinblau färbende Wollfarbstoffe, wenn man im Naph- diamin nur eine Amidogruppe diazotirt und die Combination mit einer Componente, z. B. einer Naphtolsulfosäure, Oxycarbonsäure, tylaminsulfosäure, vornimmt. Gelbe Farbstoffe, wie sie nach Pat. 54 aus den Oxycarbonsäuren erhalten werden, erhält man auf diese e nicht. — Die schönsten, ausgiebigsten und darum technisch tigsten dieser Farbstoffe leiten sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ab; e von den blau färbenden gleichen in der Schönheit ihrer Aus- ngen dem Methylenblau, während man mit den mehr violett nüan- n tiefe, indigoähnliche Töne erzielen kann. Alle Farbstoffe dieser pe zeichnen sich durch grosse Ausgiebigkeit aus. — Die Ueber- ung des $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamins in eine Amidodiazoverbindung ge- nur sehr unvollkommen und es bietet daher die Darstellung der hnten Farbstoffe auf diesem Wege grosse Schwierigkeiten. Sie ge- dagegen äusserst leicht, wenn man vom Monacet-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylen- in, erhalten durch Nitrirung und Reduction aus dem Acet-$\alpha$-naphtyl- n ausgeht, dieses diazotirt, combinirt und das so erhaltene Acetyl- vat des darzustellenden Farbstoffes durch Erhitzen mit starken ungen von Aetzalkalien oder mit verdünnten Mineralsäuren, weniger mit Wasser allein, ohne Druck oder bei gleichzeitiger Anwendung Druck, verseift. — 20 Th. Monacet-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamin werden fein gepulvertem Zustande mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser geschlämmt und unter Rühren und Kühlen mit 27 Th. Salzsäure von Proc. HCl versetzt, wodurch das Acetnaphtylendiamin in Lösung t. Es ist hierbei darauf zu achten, dass jede Erwärmung vermieden

wird, da anderenfalls das Acetylderivat in beträchtlicher Menge verseift wird. Ist alles gelöst, so wird in die auf 0° abgekühlte Lösung eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 7 Th. Nitrit in der 3- bis 4fachen Menge Wasser eingebracht, wobei man durch fortwährenden Zusatz von Eis dafür sorgen muss, dass die Temperatur nicht steigt. Ist das Nitrit verbraucht, so wird die Diazoverbindung möglichst rasch mit einer abgekühlten Lösung von 40 Th. β-naphtoldisulfosaurem Natron R und 100 Th. essigsaurem Natron in etwa 400 bis 600 Th. Wasser vermischt und 6 bis 10 Stunden gerührt. Der gebildete blaustichig fuchsinrothe Azofarbstoff scheidet sich zum grössten Theil aus. Zur Gewinnung wird derselbe mit Kochsalzlösung vollends ausgefällt, abfiltrirt und durch Pressen, wiederholtes Lösen, Fällen mit Kochsalzlösung und Pressen von der Mutterlauge befreit. Die auf diese Weise aus 1 Mol. Acetnaphtylendiamin und 1 Mol. einer Componente, z. B. Oxynaphtalinsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäure u. s. w., erhaltenen Azofarbstoffe färben schön blaustichig fuchsinroth bis bordeauxroth. — Zur weiteren Verarbeitung wird der Farbstoff in Wasser zu einer 15- bis 20proc. Lösung gelöst und mit der doppelten bis mehrfachen Menge der Theorie Aetznatron versetzt, z. B. wird der aus 20 Th. Acetnaphtylendiamin und 40 Th. R-Salz entstandene Farbstoff mit 20 Th. Aetznatron versetzt und unter Rühren in einem offenen Kessel so lange gekocht oder unter Druck so lange auf 120 bis 125° erhitzt, bis wiederholt gezogene Proben nach dem Uebersättigen mit Essigsäure ihre violette Farbe nicht mehr gegen Blau hin ändern und sich glatt diazotiren lassen. Je nach der Natur des Farbstoffes und der Menge des angewendeten Alkalis sowie der Erhitzungstemperatur ist die Verseifung in 2 bis 6 Stunden vollendet. Ist dies geschehen, so wird mit Essigsäure oder verdünnter Mineralsäure angesäuert. Ein Theil des Farbstoffes fällt aus, der Rest wird durch Aussalzen ausgeschieden, worauf der Farbstoff, wie üblich, weiter behandelt wird. Die Verseifung gelingt auch durch Erhitzen mit etwa 30proc. Schwefelsäure, weniger gut durch Erhitzen mit Wasser allein unter Druck. Die auf diese Weise entstehenden verseiften Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel:



$$\underset{\alpha_1}{NH_2} - C_{10}H_6 - \underset{\alpha_2}{N_2} - X,$$

wobei X den Rest eines Phenols oder einer Base, oder einer Sulfo- oder einer Carbonsäure dieser beiden bedeutet, sie gehören also einem seither vollständig unbekannten Typus an. Sie unterscheiden sich von den nicht verseiften, acetylirten Produkten dadurch, dass sie zum Theil prachtvoll rothe, meistens aber violettblau bis reinblaue Färbungen liefern, während erstere nur blaustichiges Roth erzeugen. — Die im Rest des Naphtylendiamins vorhandene Amidogruppe ertheilt den neuen Farbstoffen einen stark basischen Charakter; sie bilden mit Mineralsäuren beständige, meist ziegelroth bis ziegelrothbraun gefärbte Salze und gehen bei der wie üblich vorgenommenen Einwirkung von salpetriger Säure leicht und glatt in Diazoverbindungen über, welche sich wieder mit einem

weiteren Molecül eines Phenols, einer Base oder deren Sulfo- und Carbonsäuren zu neuen Farbstoffen verbinden.

Monoazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 68022). Zur Darstellung von Monoazofarbstoffen der allgemeinen Formel: $NH_2C_{10}H_6N_2 . X$, welche sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten, soll man an Stelle von $\alpha_1\alpha_2$-Diazoacetnaphtylamin des Hauptpat. 67426 nachbenannte Stoffe mit diazotirtem $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin condensiren und die in den so entstehenden Farbstoffen enthaltene Nitrogruppe durch sogenannte alkalische Reductionsmittel, wie Traubenzucker, Zinnoxydul, Zinkstaub, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, Polysulfurete der Alkalien, Eisenoxydulhydrat u. s. w., in neutraler bez. alkalischer Lösung reduciren [1]).

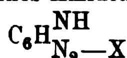
Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalindisulfosäure derselben Farbwerke [2]) (D. R. P. Nr. 69095). Wenn man auf die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56058 mit Aetzalkalien verschmilzt, und die behufs leichter Unterscheidung von anderen Isomeren kurz als Chromotropsäure bezeichnet wird, Diazo- oder Tetrazoverbindungen einwirken lässt, so entstehen ponceau-, cochenille-, bordeauxrothe und rothviolette bis violettblaue Azofarbstoffe, welche alle vortheilhaften Eigenschaften der bisher im Gebrauch befindlichen Azofarbstoffe besitzen und ausserdem im Gegensatz zu diesen in Folge ihrer ausserordentlichen Leichtlöslichkeit auch ganz besonders für die Anwendung im Wolldruck, vor allem in ihren blaustichigen Tönen, geeignet sind. Es gelingt beispielsweise, mit ihnen ganz satte Töne zu erzeugen, welche äusserst egal sind, was mit Hülfe der seither bekannten Azofarbstoffe nicht zu erreichen ist, da diese sich wegen ihrer mangelhaften Löslichkeit in der Druckfarbe als solche oder durch die nöthigen Zusätze von Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. als Farbsäuren ausscheiden. Vor den meisten seither bekannten Azofarbstoffen zeichnen sich die neuen Farbstoffe auch noch durch ein auffallend gutes Egalisirungsvermögen aus. Durch ein besonderes, nur ihnen eigenthümliches Verhalten gegen Metallsalze ausgezeichnet, bilden sie eine neue Gruppe von Farbstoffen, welche von anderen bekannten scharf unterschieden ist. Es gelingt nämlich, mit Hülfe des gleichzeitigen Zusatzes von verschiedenen Metallsalzen, z. B. Alaun, Kupfersulfat, chromsaures Kali u. dgl., zur Färbeflotte oder zur Druckfarbe oder durch die nachherige Einwirkung von Beizen mit ein und demselben Farbstoff eine Reihe der verschiedenartigsten, gleichmässig echten, im Ueberschein besonders prachtvoll leuchtenden Töne herzustellen, deren Ton sich von Cochenilleroth über Bordeaux, Prune und Violett bis ins tiefste Schwarz erstreckt. Demnach kann man von einem bestimmten Tone eines Farbstoffes dieser Gruppe im allgemeinen nicht sprechen; die neuen Farben erhielten wegen der Vielfältigkeit und Wandelbarkeit der

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 279.
2) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 594.

damit erzielbaren Farbtöne den Namen „Chromotrope“. — Diese Eigenschaften der Chromotrope sind an keiner anderen seither bekannten Dioxynaphtalinsulfosäure oder an keinem der Farbstoffe, die sich davon ableiten, nachgewiesen. Die technische Bedeutung der neuen Farbstoffgruppe gipfelt in der Thatsache, dass sie die ersten künstlichen Farbstoffe in sich schliesst, mit welchen die Schönheit des Blauholzschwarz vollkommen erreicht wird; ausserdem haben die mit den Chromotropen erhaltenen Färbungen vor den Blauholztönen noch den Vorzug der Säureechtheit voraus. Das Verfahren zur Gewinnung der neuen Farbstoffe besteht darin, dass man eine äquivalente Menge einer Diazo- oder Tetrazoverbindung auf eine alkalisch gehaltene oder mit Natriumacetat versetzte Lösung der oben erwähnten Dioxynaphtalindisulfosäure einwirken lässt. Man diazotirt 9,3 Th. Anilin auf gewöhnliche Weise und lässt die Diazobenzolchloridlösung dann bei 0 bis 5° in eine etwa 15 bis 20proc. Lösung von 40 Th. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron und 15 Th. Soda einlaufen. Der Farbstoff fällt krystallinisch aus.

Zur Darstellung des p-Diamidophenylbenzimidazols werden von denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 70 862) 500 Kilogrm. Anilin mit 835 Kilogrm. p-Nitrobenzoësäure innig gemischt und im Schmelzkessel etwa 8 Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt, wobei man Sorge tragen muss, dass das abgespaltene Wasser abdestillirt. Die noch heisse Masse lässt man ausfliessen und erkalten, zerkleinert sie und wäscht nach einander mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Sodalösung. Das erhaltene Nitrobenzonilid trägt man bei 15 bis 20° in die fünffache Menge Monohydrat ein, kühlt auf + 5° bis + 10° ab und nitrirt bei dieser Temperatur mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure ($^3/_4$ Th. des p-Benznitranilids) und Monohydrat (1,5 Th.). Die Nitrirmasse wird unter starkem Rühren langsam auf Eis gegossen und mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält das p-Trinitrobenzanilid. Reducirt man dieses p-Trinitrobenzanilid, so erhält man das p-Triamidobenzanilid. Man verfährt am besten so: 100 Kilogrm. fein gemahlenes Trinitrobenzanilid mischt man mit 30 Kilogrm. Salzsäure (30proc.) und 100 Kilogrm. Wasser und trägt dieses Gemisch unter gutem Rühren bei 90 bis 95° allmählich in einen Kessel ein, der mit 200 Kilogrm. Eisenspänen und 100 Kilogrm. Wasser beschickt ist. Nachdem die Reaction beendet ist, macht man mit Ammoniak alkalisch, kocht mit 500 Kilogrm. Wasser aus und lässt die filtrirte Mutterlauge erkalten, wobei das p-Triamidobenzanilid in schönen Krystallen auskrystallisirt, die man durch Schleudern von der Mutterlauge trennt. — Erhitzt man das p-Triamidobenzanilid im Vacuum auf 250°, so gibt es 1 Mol. Wasser ab und condensirt sich zum p-Diamidophenylbenzimidazol. Die Azofarbstoffe sind von lebhafterem und bedeutend blauerem Tone als die Farbstoffe aus dem Diamidophenylbenzimidazol des Pat. 68 237. Der Farbstoff mit Naphtionsäure erreicht beispielsweise in der Tönung vollständig das Congo, übertrifft dies aber durch grössere Seifechtheit und geringere Säureempfindlichkeit.

Amidoazofarbstoffe für Wolle erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 70 885) aus p-Phenylendiamin. Azofarbstoffe, welche sich vom p-Phenylendiamin, seinen Homologen und Isomeren ableiten und nach dem Typus eines Amidoazofarbstoffes:



$$C_6H{}^{NH}_{N_2-X}$$

(wobei X eine Azofarbstoffcomponente bedeutet) aufgebaut sind und eine freie Amidogruppe enthalten, waren bisher noch unbeachtet geblieben. Einzelne Glieder sind aber werthvolle Farbstoffe, da sie in saurem Bade auf Wolle mit violetter bis blauer Tönung aufziehen und dabei im Gegensatz zu allen anderen sich vom p-Phenylendiamin ableitenden violetten und blauen Azofarbstoffen eine so grosse Lichtechtheit besitzen, dass sie erfolgreich mit allen bekannten Rosanilinvioletts und Rosanilinblaus concurriren können. Sie sind den letztgenannten Farbstoffen noch dadurch weit überlegen, dass sie, selbst in den dunkelsten Schattirungen aufgefärbt, nicht abrussen und auch im angesäuerten Färbebad klar gelöst bleiben, während die meisten der in Betracht gezogenen Rosanilinderivate unter diesen Umständen die Farbsäuren harzig abscheiden und daher vielfach zur Fleckenbildung auf den zu färbenden Stoffen Anlass geben. Die neuen Farbstoffe erreichen dieselben in der Klarheit des Tones annähernd, färben so gleichmässig auf wie die Rosanilinvioletts, viel gleichmässiger als die Rosanilinblaus, und die hervorragendsten derselben übertreffen die eben genannten Vergleichsfarbstoffe auch in der Seif- und Waschechtheit. Auf Baumwolle ziehen sie so gut wie gar nicht, sie sind daher keine substantiven Farbstoffe. Solche Farbstoffe mit diesen Eigenschaften, namentlich von rein violetter oder blauer Tönung, liefern nur einzelne der üblichen Farbstoffbestandtheile, namentlich die Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolmono- und -polysulfosäuren. Die meisten anderen Azofarbstoffcomponenten, insbesondere z. B. die Naphtolsulfosäuren und Phenole, liefern in der Regel rothe bis bordeauxfarbige oder gelb- bis rothbraune werthlose Töne. Die Herstellung dieser Farbstoffe gelingt am besten, wenn man in den entsprechenden Nitrofarbstoffen die Nitrogruppe unter Anwendung von alkalischen Reductionsmitteln, z. B. Schwefelalkalien, Polysulfurete, Schwefelwasserstoff, in ammoniakalischer Lösung weniger gut mit Zinnoxydul, Zinkstaub, Traubenzucker reducirt. Z. B. liefert der Farbstoff aus p-Nitrodiazobenzol und einer Dioxynaphtalindisulfosäure:



Neuer Farbstoff:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N_2-C_{10}H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3Na\\SO_3Na\end{cases}\end{cases}\qquad C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N_2-C_{10}H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3Na\\SO_3Na\end{cases}\end{cases}$$

Wollfarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 71 198). Neue, Wolle blauschwarz oder rothbraun färbende Farbstoffe bilden sich, wenn man die Diazoazoverbindungen, welche durch Vereinigung von

Diazosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgende Diazotirung entstehen, auf die Dioxynaphtalindisulfosäure des Pat. 69 095 in alkalischer oder essigsaurer Lösung einwirken lässt [1]). 19,5 Kilogrm. sulfanilsaures Natron werden z. B. in etwa 250 Liter Wasser gelöst, mit 25 Kilogrm. 30proc. Salzsäure und einer Lösung von 7 Kilogrm. Natriumnitrit versetzt. Nach beendigter Diazotirung lässt man eine Lösung von 18 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin in 450 Liter Wasser unter Rühren heiss zu der abgekühlten Diazoverbindung zufliessen, wobei die Temperatur auf 20 bis 30° steigt, welche Temperatur man etwa 24 Stunden beibehält. Es bildet sich sofort das Condensationsprodukt, welches durch Umlösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wird. Man kühlt auf 0° ab und versetzt mit einer Lösung von 7 Kilogrm. Natriumnitrit. Die fertige Diazoverbindung lässt man auf eine alkalische oder mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von 37 Kliogrm. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron in 300 Liter Wasser einwirken. Der gebildete Farbstoff fällt aus der Kuppelungsflüssigkeit aus. Er ist ein dunkles Pulver, löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe, färbt Wolle direct in saurem Bade tiefblau bis blauschwarz, mit Chromoxyd gebeizte Wolle blau mit starkem grünen Stich.

Die Darstellung indulinartiger Farbstoffe geschieht nach Dehnst (D. R. P. Nr. 66 886) durch Erhitzen von Amidotriphenylmethanazoanilin, Triphenylmethandisazoanilin oder Amidodiphenylazoanilin mit Anilin und Salzsäure. Die so hergestellten Farbstoffe in wasserlösliche Körper geschieht durch Schmelzen derselben mit p-Phenylendiamin oder durch Sulfuriren.

Zur Darstellung von gelbrothen substantiven Trisazofarbstoffen aus gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche die m-Phenylen-diamin-p-sulfosäure als Bestandtheil enthalten, soll man nach E. und H. Erdmann (D. R. P. Nr. 71 160) Diazoverbindungen von primären Aminen oder Amidosulfosäuren auf dieselben einwirken lassen [2]).

Amidoazoverbindungen aus Diamidodiphenylmethanbasen der Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel (D. R. P. Nr. 67 649). Zur Darstellung von Amidoazoverbindungen aus Diamidodiphenylmethan, Diamidodi-o-tolylmethan, Diamidodi-p-tolylmethan, Diamidodi-p-xylylmethan soll man die Tetrazoverbindungen von je 1 Mol. der vorstehenden Basen: durch Behandeln mit 2 Mol. Anilin, o- und p-Toluidin, m- und p-Xylidin in essigsaurer, neutraler oder alkalischer Lösung in Tetrazoamidoverbindungen überführen, welche bei Gegenwart eines Ueberschusses der zuletzt angeführten Basen und bei Anwesenheit ihrer salzsauren Salze in Amidoazokörper übergehen, oder durch Einwirkung von 2 Mol. α-Naphtylamin direct in Amidoazokörper umwandeln.

---

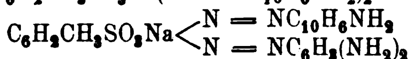
1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 615.
2) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 341.

3laue basische Farbstoffe von A. Leonhardt & Cp. P. Nr. 71 250). Anstatt wie im Pat. 68 557 (3. Zus. zu 62 367) rieben, durch gemeinsame Oxydation von aromatischen p-Diaminen methyl-m-amidokresol blaue basische Farbstoffe zu bilden, kann diese Farbstoffe auch derart erhalten, dass man Azofarbstoffe, e bei der Reduction p-Diamine liefern, z. B. Amidoazobenzol, idoazotoluol, Benzolazodimethylanilin, mit Dimethyl-m-amido- verschmilzt. Es tritt bei diesem Verfahren eine Spaltung des azokörpers ein und das entstandene p-Diamin oxydirt sich zu- en mit dem m-Amidokresol zu dem blauen Farbstoff.

Azofarbstoffe aus Toluylendiaminsulfosäure von K. Oehler P. Nr. 70 147). Während in den Pat. 51 662 u. 65 863 die Farb- aus je 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure und 2 Mol. m-Phenylen- m-Toluylendiamin bez. aus nur 1 Mol. m-Phenylendiamin be- ben sind, sind jetzt aus der 1:2:4:6-Toluylendiaminsulfosäure 2 Mol. $\beta$-Naphtylamin bez. 1 Mol. $\beta$-Naphtylamin und 1 Mol. enylendiamin die Farbstoffe:



$$C_6H_2CH_3SO_3Na(N = NC_{10}H_6NH_2)_2 \text{ und}$$

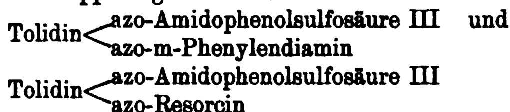


$$C_6H_2CH_3SO_3Na\begin{cases}N = NC_{10}H_6NH_2\\ N = NC_6H_3(NH_2)_2\end{cases}$$

stellt worden. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich in ihren ischen Eigenschaften von denjenigen der Pat. 51 662 und 65 863 ch, dass sie ungebeizte Baumwolle orange färben, während ismarckbraunsulfosäuren als solche überhaupt nicht zum Färben ungebeizter Baumwolle geeignet sind und der Farbstoff des Pat. 3 röthlichbraun färbt.

Zur Herstellung blauschwarzer Azofarbstoffe soll nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 70 201) Tetrazoditolylchlorid zu- t mit 1 Mol. der Amidooxy-$\alpha$-naphtalindisulfosäure, welche durch zen der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit conc. Salz- Schwefelsäure auf 150 bis 170° dargestellt werden kann und dann . Mol. $\alpha$- oder $\beta$-Naphtylamin kuppeln. 11 Th. Tolidin werden 5 Th. 12,5proc. Salzsäure und 500 Th. Wasser gelöst; die auf 0° kühlte Lösung wird dann mit 7 Th. Natriumnitrit versetzt und in Auflösung von 18 Th. $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure Th. Natriumacetat eingegossen. Diese Mischung trägt man dann 00 Th. einer 1,5proc. Natronlauge ein, wobei sich ein sogenanntes chenprodukt bildet, welches durch Zugeben einer Lösung von 7,5 Th. der $\beta$-Naphtylamin in 250 Th. Wasser und 16 Raumth. einer proc. Salzsäure in die neuen Farbstoffe übergeführt wird. Die Ab- dung der Farbstoffe erfolgt in der bekannten Weise durch Aus- n, Abfiltriren und Trocknen. — Dieselben Farbstoffe kann man auf die Weise darstellen, dass das in dem Pat. 39 096 be- iebene Zwischenprodukt aus Tetrazoditolyl und $\alpha$- oder $\beta$-Naph- nin mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combi- wird.

Trisazofarbstoffe, aus gemischten Congofarbstoffen von K. Oehler (D. R. P. Nr. 71182). Die Darstellung von Azofarbstoffen geschieht durch Kuppelung der Farbstoffe




mit Diazonaphtionsäure. 10,6 Kilogrm. Tolidin werden in bekannter Weise in Tetrazoditolylchlorid übergeführt, worauf man dieses in eine wässerige, auf 0° abgekühlte Lösung von 10,6 Kilogrm. amidophenolsulfosaurem Natrium und eben so viel Soda einlaufen lässt; nach beendigter Bildung des Zwischenproduktes versetzt man die Masse mit 5,4 Kilogrm. m-Phenylendiamin, und schliesslich, wenn der Zwischenfarbstoff gebildet ist, mit 11,7 Kilogrm. Diazonaphtionsäure in wässeriger Emulsion. Nach 24 Stunden wird die Masse erwärmt und zur Abscheidung des Farbstoffes mit Kochsalz versetzt. Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle dunkelbordeaux, der andere mit Hülfe von Resorcin dargestellte corinthartig. Der technische Erfolg der gegenüber den Farbstoffen des Pat. 46328 mit den neuen Farbstoffen erreicht worden ist, besteht darin, dass sie nicht braun färben, wie das Congobraun, sondern dunkelbordeaux und corinthartig.

Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe von K. Oehler (D. R. P. Nr. 71228). Die Amidophenolsulfosäure III (die Säure, welche durch Verschmelzen der aus m-Sulfanilsäure durch Sulfuriren entstehenden Anilin-o-disulfosäure mit Alkalien erhalten wird), lässt sich mit den Basen der Benzidinreihe zu Azofarbstoffen vereinigen. Als werthvoll sind bisher folgende Combinationen erkannt worden: Benzidin-disazo- 2 Mol. Amidophenolsulfosäure III und Tolidin-disazo-2 Mol. Amidophenolsulfosäure III. — 9,2 Kilogrm. Benzidin werden in bekannter Weise in Tetrazodiphenylchlorid übergeführt, worauf man dieses in eine wässerige, auf 0° abgekühlte Lösung von 23 Kilogrm. amidophenolsulfosaurem Natrium und 8 Kilogrm. Aetznatron einlaufen lässt. Nach einigen Stunden wird die Masse erwärmt und der Farbstoff ausgesalzen.

Azofarbstoffe aus Amidophenolsulfosäure von K. Oehler (D. R. P. Nr. 71229). Aus der Amidophenolsulfosäure, welche durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:3:4$), mit Alkalien dargestellt werden kann, und welche aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution $NH_2 : OH : SO_3H = 1:3:4$ besitzt (Amidophenolsulfosäure III) lassen sich durch Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf eine saure oder alkalische Lösung der neuen Amidophenolsulfosäure eine grosse Zahl von Azofarbstoffen herstellen, welche, wahrscheinlich wegen der Constitution der Amidophenolsulfosäure (OH und $SO_3H$ stehen benachbart), die werthvolle Eigenschaft besitzen, mit Thonerde, Chromoxyd u. s. w. verschieden gefärbte Lacke zu bilden. Ein Theil der neuen Farbstoffe zeigt die Eigenschaft, sehr

egal aufzugehen und übertrifft darin die in Frage kommenden bereits bekannten Farbstoffe; einige der neuen Produkte zeichnen sich ausserdem durch grosse Lichtechtheit, andere durch ausserordentliche Farbkraft aus. Die Farbstoffe sind hauptsächlich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide u. s. w. geeignet. Man bereitet aus 13 Kilogrm. salzsaurem Anilin in bekannter Weise eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid und lässt diese langsam in eine verdünnte, auf 0° abgekühlte Auflösung von 22 Kilogrm. amidophenolsulfosaurem Natrium und 6 Kilogrm. calcinirter Soda in der 20fachen Menge Wasser einlaufen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Masse erwärmt und mit Kochsalz ausgesalzen, dann filtrirt man den Farbstoff ab, presst und trocknet ihn. Ersetzt man in diesem Beispiele die Soda durch 8 Kilogrm. Aetznatron, 10 Kilogrm. Salzsäure von $22^1/_2$° B. oder 8,2 Kilogrm. Natriumacetat, so entsteht in allen Fällen der gleiche Farbstoff. Derselbe färbt Wolle sehr gleichmässig gelb, sein Thonerdelack ist gelb, der Chromoxydlack olivgelb. — Eine aus 26,2 Kilogrm. salzsaurem Amidoazotoluol dargestellte wässerige Lösung von Diazoazotoluolchlorid lässt man in eine auf 0° abgekühlte Auflösung von 23 Kilogrm. amidophenolsulfosaurem Natrium und 8 Kilogrm. Aetznatron in der 30fachen Menge Wasser langsam einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort als braunrother Niederschlag; seine Abscheidung erfolgt nach der im ersten Beispiele beschriebenen Weise. Der Farbstoff färbt Wolle gelbroth und zeichnet sich durch hervorragende Lichtechtheit aus. In derselben Weise können folgende Farbstoffe dargestellt werden:

| | Färbung auf Wolle |
|---|---|
| o-Toluidin-azo-Amidophenolsulfosäure III | Orange |
| p-Toluidin „ „ | „ |
| Xylidin (roh) „ „ | „ |
| Metanilsäure „ „ | Gelb |
| Sulfanilsäure „ „ | „ |
| o-Toluidinsulfosäure 1:2:5-azo-Amidophenolsulfosäure III | „ |
| „ 1:2:4 „ „ | „ |
| p-Toluidinsulfosäure 1:2:4 „ „ | „ |
| „ 1:3:4 „ „ | „ |
| Xylidinsulfosäure-azo-Amidophenolsulfosäure III | Orange |
| Nitro-o-toluidin „ „ | Gelb |
| Nitroxylidinsulfosäure-azo- „ | „ |
| m-Amidobenzoësäure „ „ | „ |
| p-Amidobenzoësäure „ „ | „ |
| o-Amidobenzoësäure „ „ | „ |
| p-Amidoacetanilid „ „ | Gelborange |
| Acet-m-toluylendiamin „ „ | Rothorange |
| Amidoazobenzol „ „ | „ |
| Amidoazobenzolsulfosäure-azo- „ | Gelbes Ponceau |
| Amidoazotoluolsulfosäure „ „ | Scharlach |
| α-Naphtylamin-azo- „ | Orange |
| α-Naphtylamin „ „ | Gelborange |
| Naphtionsäure „ „ | Tiefes Orange |

Beizenfärbende Monoazofarbstoffe aus diazotirter Amidophenolsulfosäure von K. Oehler (D. R. P. Nr. 71 230). Rothe,

orange und gelbe beizenfärbende Monoazofarbstoffe erhält man durch Combination der diazotirten Amidophenolsulfosäure III mit $\alpha$-Naphtylamin, $\alpha$- und $\beta$-Naphtol, Salicylsäure und Resorcin. Die Farbstoffe sind hauptsächlich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide u. dgl. geeignet. 21,1 Kilogrm. amidophenolsulfosaures Natrium werden in wässeriger Lösung mit 20 Kilogrm. Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B. versetzt und bei $0^0$ durch Zufliessenlassen einer conc. Lösung von 6,9 Kilogrm. Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung, die ein sehr schwer lösliches, gelblichweisses Pulver darstellt, lässt man darauf langsam in eine alkalische Lösung von 15 Kilogrm. Salicylsäure einlaufen. Der gebildete Farbstoff wird gewonnen, indem man nach mehrstündigem Stehen die Masse erwärmt, mit Kochsalz aussalzt, dann filtrirt, presst und trocknet; er färbt Wolle röthlich gelb, sein Chromlack ist olivgelb und walkecht. In derselben Weise können nun noch folgende Farbstoffe dargestellt werden:

| | Färbung auf Wolle: |
|---|---|
| Phenolsulfosäure-azo-$\alpha$-naphtylamin . | Rothbraun. |
| „ „ $\alpha$-naphtol . . . | Röthliches Orange. |
| „ „ $\beta$-naphtol . . . | Orange. |
| „ „ Resorcin . . . | Röthliches Gelb. |

Neue Base durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd von Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 66737). Eine neue Base erhält man durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd, indem man eine Formaldehydlösung auf mit Alkohol angeriebenes Tolidin und basisch salzsaures Tolidin einwirken lässt und auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die in Wasser wenig lösliche Diazoverbindung der neuen Base bildet z. B. mit Naphtionsäure einen substantiven Baumwollfarbstoff.

Polyazofarbstoffe von L. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 71377). Die Darstellung von Polyazofarbstoffen geschieht durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenprodukt aus 1 Mol. Salicylsäure oder Naphtionsäure und 1 Mol. des Tetrazoderivates eines der in Pat. 66737 u. 68920 beschriebenen Condensationsprodukte aus Formaldehyd und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin darstellt. — Gelbe, orange und rothe substantive Baumwollfarbstoffe erhält man durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproduktes aus 1 Mol. Tetrazo-Tolidin-Formaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, oder 1 Mol. Tetrazo-Tolidin-Formaldehyd und 1 Mol. Naphtionsäure, oder 1 Mol. Tetrazo-Dianisidin-Formaldehyd und 1 Mol. Naphtionsäure. Die Darstellung von gelben substantiven Baumwollfarbstoffen geschieht durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproduktes aus 1 Mol. Tetrazo-Tolidin-Formaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, und 1 Mol. Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure.

Violettschwarze Disazofarbstoffe von J. R. Geigy & Cp.

(D. R. P. Nr. 70 612). 5,7 Kilogrm. einer Paste von saurem $\alpha$-p-amidophenoldisulfosaurem Natron, entsprechend 2,69 Kilogrm. wasserfreier Säure, werden in 25 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 1,2 Kilogrm. conc. Salzsäure und 700 Grm. Natriumnitrit, gelöst in Wasser, diazotirt. Nach kurzem Stehen lässt man die Diazolösung in eine Lösung von 1,79 Kilogrm. salzsaurem $\alpha$-Naphtylamin in 100 Liter Wasser einfliessen. Die Bildung des Amidoazokörpers wird durch Aufwärmen der Mischung auf 80° vollendet. Nach dem Erkalten wird unter Kühlung mit Eis das in stahlblauen Nädelchen abgeschiedene Zwischenprodukt durch Zusatz von weiteren 700 Grm. Natriumnitrit in die in Wasser leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt, worauf man dieselbe in eine alkalische Lösung von 1,4 Kilogrm. $\beta$-Naphtol einfliessen lässt. Der Farbstoff scheidet sich sofort in schwarzen Flocken ab und wird nach dem Aufkochen der breiigen Flüssigkeit abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er löst sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade violettschwarz.

Trioxyazobenzol-m- und -p-carbonsäure der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 66 975). Zur Darstellung von Trioxyazobenzol-p-carbonsäure und Trioxyazobenzol-m-carbonsäure, soll Pyrogallol in saurer, stark abgekühlter Auflösung mit p-Diazobenzoësäure oder m-Diazobenzoësäure in Reaction gebracht werden. 13,8 Th. p-Amidobenzoësäure werden mit 7 Th. Natriumnitrit und 30 Th. Salzsäure oder der entsprechenden Menge Schwefelsäure in die Diazoverbindung übergeführt. Die stark abgekühlte Lösung wird alsdann mit einer eiskalten wässerigen Lösung von 12,5 Th. Pyrogallol vereinigt und 2 bis 3 Tage stehen gelassen, bis die Combination beendet ist. Der neue Farbstoff scheidet sich als chocoladenbraune Masse ab und wird durch Abfiltriren, Auswaschen mit kaltem Wasser, Pressen und Trocknen in reinem Zustande gewonnen oder direct mit Wasser zu einer Paste verrieben und in dieser Form in der Färberei und Druckerei verwendet. Mit Chrombeize auf Wolle oder Baumwolle gefärbt, erzeugt dieser Farbstoff sehr wasch- und lichtechte Töne, welche je nach der Intensität der Färbungen von gelbbraun bis rothbraun wechseln und einen sehr schönen gelben Ueberblick zeigen.

Beizenfärbende Polyazofarbstoffe aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 71 202). Die Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiaminrest enthalten, geschieht durch die Anwendung der Nigrotinsäure zur Combination mit $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_2$-azoverbindungen oder zur Combination mit p-Phenylendiamin und der so entstehenden Amidoazoverbindung mit $\alpha$-Naphtylamin. 9,75 Th. metanilsaures Natron werden in bekannter Weise mit 3,45 Th. Natriumnitrit und 15 Th. Salzsäure diazotirt und unter Umrühren zu einer eiskalten Emulsion von 8,93 Th. $\alpha$-Naphtylaminchlorhydrat zugesetzt. Nach 12stündigem Rühren wird aufgewärmt, das in Wasser unlösliche Produkt abfiltrirt, ausgewaschen und hierauf in 800 Th. Wasser unter Zusatz von 5,3 Th. Soda aufgelöst.

Die so erhaltene orangegelbe Lösung wird in der Kälte mit einer Lösung von 3,45 Th. Natriumnitrit und darauf mit 18 Th. Salzsäure versetzt. Dann wird in der Kälte so lange gerührt, bis die Salpetrigsäure verschwunden ist, und hierauf die Diazoverbindung in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 16,4 Th. nigrotinsaurem Natron eingetragen. Nach 12stündigem Stehen wärmt man auf, salzt den gebildeten Farbstoff aus und reinigt ihn durch Umlösen aus Wasser. Er bildet ein schwarzes, in Wasser leicht mit dunkelvioletter Farbe, in conc. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe lösliches Pulver und färbt chromirte Wolle in hellen Tönen grau, in dunkeln schwarz.

Violettschwarzer Farbstoff aus Amidonaphtolmonosulfosäure von Kern & Sandoz (D. R. P. Nr. 69 228). Das durch das Hauptpatent (63 043) geschützte Verfahren wird dahin abgeändert, dass die $\beta_1$-Amido-$\alpha_1$-naphtol-$\alpha_2$-sulfosäure durch das Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt auf $\beta_1\alpha_1$-Amidonaphtol ersetzt wird.

Azofarbstoffe, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten. Nach M. Lange (D. R. P. Nr. 68 953) soll man die Zwischenverbindungen aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl bez. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphtionsäure oder $\beta$-Naphtolsulfosäure (Schaeffer'sche Säure) mit schwefliger Säure bez. schwefligsauren Salzen behandeln.

Substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon von S. Litthauer[1]).

Nitrooxy- und Nitroamidoazoverbindungen beschreibt E. Täuber[2]).

Dihydromethylketol und alicyclische Homologie nach E. Bamberger und E. A. Zumbro[3]). — Oxynaphtoësäure nach St. v. Kostanecki[4]).

6. **Sonstige Farbstoffe.** Gallocyaninfarbstoff von Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 69546). Wird Gallocyanin, am besten als Paste, mit Aethylendiamin auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich eine neue Farbstoffbase, deren Salze in Wasser löslich sind und tannirte Baumwolle und Seide in blauer Nüance anfärben. 10 Th. 40proc. Gallocyaninpaste werden mit 4 Th. Aethylendiamin zusammengerührt und die Masse 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Reactionsprodukt wird das unveränderte Aethylendiamin mit Wasser ausgezogen; der unlösliche schwarzbraune Rückstand stellt die neue Farbstoffbase dar. In concentrirter Schwefelsäure und Eisessig löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; die Lösungen schlagen auf Zusatz von Wasser in violett um. Aus den wässerigen Lösungen ihrer

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 848.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1872.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1285.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2897.

Salze fällt die Farbstoffbase durch Zusatz von Alkalien als dunkelvioletter Niederschlag aus.

Bernsteinsäure-Rhodamine der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 72 576). Ersetzt man in dem Verfahren des Pat. 66 238 (J. 1892. 516) die Dialkyl-m-amidophenolphtaleïne durch die entsprechenden Succineïne, so erhält man durch Einwirkung von Halogenalkylen neue Farbstoffe, welche zu den ursprünglichen Bernsteinsäurerhodaminen in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Farbstoffe des Pat. 66 238 zu den Phtalsäurerhodaminen. Jedoch gewinnen durch diese Behandlung die Bernsteinsäurerhodamine mehr an Werth als ihre Verwandten der Phtalsäurereihe, indem ihre Alkylderivate nicht nur zu ungebeizter, wie gebeizter Baumwolle eine gesteigerte Affinität zeigen, sondern auch thierische Fasern, wie Seide und Wolle, und zwar in starken, schön leuchtenden rothen Tönen anfärben, eine Fähigkeit, die den Bernsteinsäurerhodaminen nur in geringerem Maasse zukommt. 18 Kilogrm. Tetramethylbernsteinsäurerhodamin (salzsaures Salz) wird mit einer Lösung von 1 Kilogrm. Chlormethyl in 4 Kilogrm. Holzgeist unter Zusatz von 250 Kubikcentim. Natronlauge von 32° B. in einem emaillirten Autoclaven im kochenden Salzbad 12 Stunden lang erhitzt. Man destillirt den Holzgeist ab, löst in heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure, filtrirt, salzt mit Kochsalz und eventuell etwas Chlorzink aus, löst den abgeschiedenen und abfiltrirten Farbstoff abermals in heissem Wasser, fällt wieder in gleicher Weise, filtrirt, presst und trocknet. — Ersetzt man das Tetramethyl durch Tetraäthylbernsteinsäurerhodamin, so entsteht das entsprechende Aethylderivat. Desgleichen werden eine Reihe weiterer Alkoholderivate erhalten, wenn man die genannten Rhodamine statt mit Chlormethyl mit anderen Halogenalkylen, wie Chloräthyl, Isoamylchlorid, Benzylchlorid, Methylenchlorid oder Aethylenchlorid behandelt, oder entsprechende Brom- oder Jodverbindungen, wie Bromäthyl, Jodäthyl, Aethylenbromid verwendet.

Cinchonidinfarbstoffe von A. Einhorn (D. R. P. Nr. 69 554). Die Chinaalkaloide lassen sich mit alkylirten Amidobenzhydrolen in Condensationsprodukte überführen, welche bei der Einwirkung oxydirender Mittel grüne oder blaugrüne Farbstoffe liefern, von welchen diejenigen mit Cinchonidin wegen ihrer Lichtechtheit und schönen Nüance das meiste technische Interesse bieten. Erwärmt man 1 Th. Tetramethyldiamidobenzhydrol mit 1,09 Th. Cinchonidin in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden lang auf 50 bis 60°, bis das Hydrol verschwunden ist, was man daran erkennt, dass eine herausgenommene Probe, nachdem sie mit Alkali versetzt wurde, sich mit Essigsäure nicht mehr intensiv blau färbt, so bildet sich eine Schwefelsäureverbindung des Condensationsproduktes von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Cinchonidin. Trägt man die Reactionsmasse nun in Wasser ein, so lässt sich mit überschüssiger Natronlauge ein zähes Natronsalz ausfällen, welches beim Erkalten erstarrt, in getrocknetem Zustande sich pulverisiren lässt und in reinem Wasser leicht löslich ist. Löst man 2,1 Th.

des Natronsalzes in Wasser und säuert mit 1 Th. 100proc. Schwefelsäure an, so entsteht bei Zugabe von 3,2 Theilen einer aufgeschlämmten 50proc. Bleisuperoxydpaste ein grüner Farbstoff, welcher sich mit Kochsalz und etwas Chlorzinklösung leicht aussalzen lässt. Der Farbstoff zeigt basischen Charakter. Er eignet sich nicht zum Ausfärben auf Wolle, färbt dagegen tannirte Baumwolle schön blaugrün an. Wenn die Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Cinchonidin bei höherer Temperatur, z. B. bei 100°, erfolgt, so entsteht, wenn man lange genug erwärmt, ein anderes Condensationsprodukt, welches sich auf Zusatz von kohlensauren und ätzenden Alkalien oder Ammoniak aus der sauren Lösung ausscheidet. Es ist im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Condensationsprodukt in Wasser unlöslich und lässt sich bei der Oxydation in salzsaurer Flüssigkeit, der man zweckmässig etwas Essigsäure zugibt, mit Bleisuperoxyd ebenfalls in einen blaugrünen Farbstoff überführen, der sich mit Kochsalz ausfällen lässt und prächtigen Kupferglanz zeigt. Auch dieser Farbstoff eignet sich besonders zum Färben tannirter Baumwolle.

Die Constitution des Gallusblaus bespricht P. Cazeneuve[1]).

Den Ursprung der Färbungen und die Constitution der gefärbten Nitroverbindungen bespricht H. E. Armstrong[2]).

Die Entwicklung der Theerfarben-Industrie bespricht H. Caro[3]).

Zur Unterscheidung der Theerfarbstoffe gibt A. G. Green[4]) Tabellen.

## Alkaloide u. dgl.

Aconitin und dessen Verbindungen untersuchten W. Dunstan und F. Carr[5]).

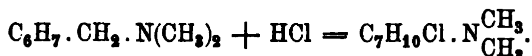
Atropaalkaloide. O. Hesse[6]) untersuchte Apoatropin und Belladonnin. — Die Tropinformel bespricht J. F. Eykman[7]), — desgl. E. Schmidt[8]).

Atropin, Apoatropin und Belladonnin untersuchte E. Merck[9]), desgl. Hyoscyamin.

Darstellung von Tropin. Die Höchster Farbwerke (D. R. P. Nr. 69090) haben gefunden, dass Dihydrobenzyldimethylamin

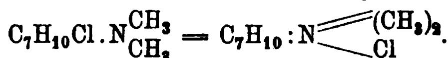
1) Compt. rend. 116 S. 884.
2) Proc. Chem. Soc. 1892 S. 101.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1892 S. 955.
4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 3.
5) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 443 u. 991.
6) Liebig's Annal. 277 S. 290.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1400.
8) Apothekerztg. 1893 S. 106.
9) Archiv der Pharm. 231 S. 110.

durch Behandlung mit Salzsäure in Hydrochlordihydrobenzyldimethylamin übergeht.



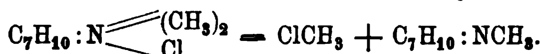
$$C_6H_7 . CH_2 . N(CH_3)_2 + HCl = C_7H_{10}Cl . N{<}^{CH_3}_{CH_3} .$$

Letzteres geht beim Erwärmen in das Chlormethylat des Tropidins über:



$$C_7H_{10}Cl . N{<}^{CH_3}_{CH_3} = C_7H_{10} : N{\lessgtr}^{(CH_3)_2}_{Cl} .$$

Dieses zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Chlormethyl und Tropidin:



$$C_7H_{10} : N{\lessgtr}^{(CH_3)_2}_{Cl} = ClCH_3 + C_7H_{10} : NCH_3 .$$

Das Tropidin gibt beim Kochen mit Natronlauge Tropin. Das Dihydrobenzyldimethylamin, $C_6H_7 . CH_2 . N(CH_3)_2$, welches aus Tropidin gewonnen werden hann (Ber. 1891, 3118), stellt ein dünnflüssiges Oel dar, das nicht unverändert destillirt; es verwandelt sich beim Erwärmen auf 140 bis 150° in eine isomere Base: β-Methyltropidin.

Zur Ueberführung des Dihydrobenzyldimethylamins in Hydrochlorbenzyldimethylamin wird 1 Kilogrm. Base in 1 Liter Wasser vertheilt und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach eintägigem Stehen giesst man die Lösung in Eiswasser und scheidet die Hydrochlorbase mit Natronlauge ab als dünnes, farbloses Oel, das man auf dem Wasserbad erhitzt. Der so gebildete zähe Syrup repräsentirt das Chlormethylat des Tropidins. Durch stärkeres Erhitzen zerfällt dasselbe glatt in Chlormethyl und Tropidin. Kocht man letzteres mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler einige Stunden, so verschwindet das Tropidin und geht in Tropin über, das mit Chloroform der alkalischen Lösung entzogen werden kann. Das so gewonnene Tropin wird in bekannter Weise in Atropin und analoge Körper übergeführt.

Cantharidinabkömmlinge untersuchten F. Anderlini[1]) und L. Spiegel[2]).

Chinaalkaloide. M. Freund und W. Resenstein[3]) untersuchten besonders Methylcinchonin. O. Hesse[4]) bespricht das Cinchonidin, Chinin und Conchinin.

Umwandlungen des Chinins, besonders Pseudochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und Nichin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, untersuchten Zd. H. Skraup[5]), sowie E. Lippmann und F. Fleissner[6]).

Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloiden. Zd. H. Skraup und F. K. v. Norwall[7]) haben durch Erhitzen der sog. neu-

1) Gazz. chim. 23 S. 121 u. 128.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 140.
3) Liebig's Annal. 277 S. 277.
4) Liebig's Annal. 276 S. 88 u. 125.
5) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 428.
6) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 553.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1968.

tralen jodwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Chinin mit Jodäthyl Verbindungen der Zusammensetzung HJ . $C_{19}H_{22}N_2O$ . $C_2H_5J$ bez. HJ . $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J$.

Drehungsvermögen des Cinchonidins bestimmte C. A. Schuster[1]). Darnach dreht Cinchonidin sowie seine Salze das circularpolarisirte Licht nach links.

Chininbestimmung besprechen L. Barthe[2]), Ledden-Hulsebosch[3]) und N. Howard[4]).

Carpaïn, das Alkaloid der Blätter von Carica Papaya, untersuchte J. L. van Ryn[5]). Die Analysen führten zur Formel $C_{14}H_{25}NO_2$.

Cerberin, der giftige Bestandtheil der Samen von Cerbera Odollam entspricht nach P. C. Plugge[6]) der Formel $C_{27}H_{40}O_8$. Spaltungsprodukte sind Zucker und gelbes Cerberitin, $C_9H_{26}O_4$. Es ist verschieden von Thevetin.

Cocaïnchlorhydrat schmilzt nach O. Hesse[7]) bei 186°. Derartige Schmelzpunktbestimmungen sollten im Roth'schen Apparat und mit Thermometern ausgeführt werden, welche nicht zu kleinen Quecksilberbehälter haben.

Cocaïnreaction. Nach Schärges[8]) wird 0,02 Cocaïnchlorhydrat mit 1 Tropfen Wasser, 1 Kubikcentim. Schwefelsäure und 1 Tropfen Kaliumchromatlösung beim Erwärmen grün.

Codeïnverbindungen untersuchten E. Schmidt[9]) und W. Göhlich[10]).

Salze des Coffeïns untersuchte E. Schmidt[11]), besonders die mit organischen Säuren; essigsaures Coffeïn ist z. B. $C_8H_{10}N_4O_2(C_2H_4O_2)_2$.

Coffeïn und Theïn sind nach W. Dunstan und W. F. J. Shepheard[12]) identisch.

Coniin. Isoconiin und den asymetrischen Stickstoff bespricht A. Ladenburg[13]), — Fr. Jacobi und C. Stoehr[14]) ein Homoconiin, — F. Zecchini[15]) das Drehungsvermögen des Coniins.

1) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 573.
2) Compt. rend. 115 S. 1085.
3) Pharm. Centralh. 1893 S. 290.
4) Répert. pharm. 1893 S. 466.
5) Archiv der Pharm. 231 S. 190.
6) Archiv der Pharm. 231 S. 10.
7) Liebig's Annal. 276 S. 342.
8) Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 1893 S. 341.
9) Archiv der Pharm. 231 S. 235.
10) Archiv der Pharm. 231 S. 241.
11) Archiv der Pharm. 231 S. 1.
12) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 195.
13) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 854.
14) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 949.
15) Atti di Lincei 1893 S. 168.

Corydalin und die übrigen Alkaloide der Wurzel von Corydalis cava untersuchte M. Freund und W. Josephi[1]).

Cotorindenstoffe untersuchte O. Hesse[2]), — G. Ciamician und P. Silber[3]) das Paracotoïn, Leucotin und Cotogenin.

Cytisin und Ulexin untersuchte A. Partheil[4]). Cytisin besitzt die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$. Es kommt ausser in vielen Arten der Gattung Cytisus auch in Ulex europaeus vor; das aus letzterem von Gerrard und Symons dargestellte Ulexin ist mit dem Cytisin identisch.

Datiscin aus den Wurzeln von Datisca cannabina hat nach E. Schunk und L. Marchlewski[5]) bei 130° getrocknet die Formel $C_{21}H_{24}O_{11} . H_2O$, Datiscetin $C_{15}H_{12}O_6$.

Digitonin und Digitogenin untersuchte H. Kiliani[6]), — A. Einhorn und A. Friedländer[7]) das Nor-Rechts-Ecgonin. — Amide der Ecgonine untersuchten A. Einhorn und F. Konek de Norwall[8]).

Geissospermin aus der Pareirorinde, welche von Geissospermum Vellosii stammt; dieselbe enthält zwei Alkaloïde, das krystallisirte Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, und das amorphe Pereirin, $C_{19}H_{24}N_2O$, über welche M. Freund und Ch. Fauvet[9]) berichten.

Gelsemin aus Gelsemium sempervirens untersuchten L. Spiegel[10]) und A. R. Cushny[11]).

Granatonin aus der Granatwurzelrinde hat nach G. Ciamician und P. Silber[12]) eine dem Tropin entsprechende Constitution.

Hyoscin und Oscin. O. Hesse[13]) wendet sich gegen Ladenburg.

Das zerfliessliche Alkaloid von Lupinus albus untersuchte A. Soldaini[14]).

Hydrastin untersuchte E. Schmidt[15]). — Nach F. A. Thompson[16]) enthielten 9 Sorten Hydrastiswurzel 3,0 bis 4,2 Proc. Berberin und 1,8 bis 2,7 Proc. Hydrastin.

---

1) Liebig's Annal. 277 S. 1.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2790; Liebig's Annal. 276 S. 328.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 777, 2340 u. 2635.
4) Archiv der Pharm. 230 S. 481.
5) Liebig's Annal. 277 S. 261.
6) Archiv der Pharm. 231 S. 448.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1482.
8) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 962.
9) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1084.
10) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1056.
11) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1725.
12) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2738.
13) Liebig's Annal. 276 S. 84.
14) Archiv der Pharm. 231 S. 481.
15) Archiv der Pharm. 231 S. 541.
16) Americ. Journ. Pharm. 65 S. 370; Pharm. Rundschau 1893 S. 184.

Zur Bestimmung des Hydrastingehaltes von Extracten wird nach E. G. Eberhardt[1]) die Probe mit Aether und Ammoniak behandelt.

Ilex paraguayensis enthält nach H. Kunz-Krause[2]) kein Ilixanthim.

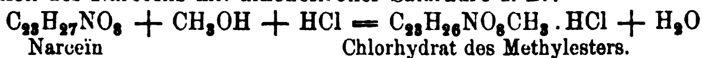
Muscarin bespricht G. Nothnagel[3]).

Constitution des Nicotins besprechen A. Etard[4]), ausführlich A. Pinner[5]), ferner F. Blau[6]) und R. Nasini[7]).

Opiumalkaloide. Narceïn untersuchte M. Freund[8]).

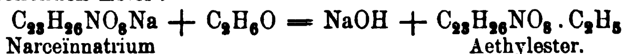
Herstellung von Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn. Das Verfahren von M. Freund und G. Frankforter (D. R. P. Nr. 68 419) besteht darin, dass man Handelsnarceïn mit alkalischen Flüssigkeiten erhitzt und die so gewonnenen Alkalisalze von Aponarceïn entweder in wässeriger Lösung mit Kohlensäure oder anderen anorganischen oder organischen Säuren zur Gewinnung von reinem Narceïn bez. dessen Salzen, oder in alkoholischer Lösung mit einer Säure zur Herstellung von freiem Aponarceïn bez. dessen Salzen mit Säuren zersetzt.

Ester des Narceïns und Homonarceïns erhält man nach M. Freund (D. R. P. Nr. 71 797) durch Behandlung dieser Basen bez. der mit denselben identischen Verbindungen $\psi$-Narceïn und Homo-$\psi$-narceïn mit Alkoholen und einem die Aetherification begünstigenden Mittel, z. B. Chlorwasserstoff. Das Narceïn $C_{23}H_{27}NO_8$ enthält eine Carboxylgruppe, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch Alkyle substituirt werden kann. Da die so entstehenden Basen halbfeste, nicht krystallisirbare Substanzen sind, so stellt man zweckmässig ihre gut krystallisirenden Salze her. Die Chlorhydrate gewinnt man durch Digestion des Narceïns mit alkoholischer Salzsäure z. B.:



$$\underset{\text{Narceïn}}{C_{23}H_{27}NO_8} + CH_3OH + HCl = \underset{\text{Chlorhydrat des Methylesters.}}{C_{23}H_{26}NO_8CH_3 . HCl} + H_2O$$

Die freien Basen lassen sich auch aus den Metallsalzen des Narceïns gewinnen; so liefert z. B. Natriumsalz beim Erhitzen mit Alkohol den entsprechenden Ester:



$$\underset{\text{Narceïnnatrium}}{C_{23}H_{26}NO_8Na} + C_2H_6O = NaOH + \underset{\text{Aethylester.}}{C_{23}H_{26}NO_8 . C_2H_5}$$

Da das aus dem Narkotin herstellbare sogen. Pseudonarceïn mit dem Narceïn identisch ist, so kann man zur Bereitung der Ester auch

---

1) Pharm. Rundschau 1893 S. 180; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 543.
2) Archiv der Pharm. 231 S. 613.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 801.
4) Compt. rend. 117 S. 170 u. 278.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 292, 765 u. 2135; Archiv der Pharm. 231 S. 401.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 628 u. 1029.
7) Atti di Lincei 1892, II S. 332; Gazz. chim. 23 S. 43.
8) Liebig's Annal. 277 S. 20.

jenes Material verwenden. — In derselben Weise wie Narceïn verhält sich das aus Narcotin herstellbare Homonarceïn.

Narceïnnatrium — Natriumsalicylicum bringt E. Merck[1]) als Antispasmin in Verkehr.

Constitution des Morphiums bespricht G. N. Vis[2]).

Neue Opiumalkaloide sind nach H. Smith[3]) das Xanthalin und Gnoscopin.

Papaveraceen — Alkaloide untersuchte eingehend E. Schmidt[4]). — Pseudopelletierin nach G. Ciamician und P. Silber[5]).

Pyridin — und Piperidinbasen, Hydrotropin u. s. w. untersuchte A. Ladenburg[6]).

Rottlerin und Kamala nach P. Bartolotti[7]).

Santonin. J. Klein[8]) suchte die Constitution des Santonins festzustellen. — Desgl. A. Andreocci[9]).

Betaïn und Cholin wies E. Jahns[10]) in Wurmsamen nach.

Strychnosalkaloide. Alkaloidgehalt der Rinde von Strychnos nux vomica betrug nach H. Beckurts[11]) etwa 1,6 Proc.

Oxydation des Strychnins bespricht J. Tafel[12]).

Alkaloidbestimmungen beschreiben A. Grandval und H. Lajoux[13]), Vitali[14]), F. Lieunigh[15]), C. Keller[16]) und L. Barthe[17]).

## Aetherische Oele.

Bildung ätherischer Oele und Harze im Pflanzenkörper bespricht A. Tschirch[18]).

Vorrichtung zum methodischen Ausziehen von Parfüms der Societé parfums naturels de Cannes (D. R. P. Nr. 66175).

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 173.
2) Journ. f. prakt. Chemie 47 S. 584.
3) Chem. and Drugg. 1893 S. 372; Berichte, Ref. 1893 S. 592.
4) Archiv der Pharm. 231 S. 136.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 156.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1060.
7) Atti di Lincei 1893 S. 571.
8) Archiv der Pharm. 230 S. 449; 231 S. 213; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 786, 1069 u. 2506.
9) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1373.
10) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1493.
11) Archiv der Pharm. 230 S. 550.
12) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 292.
13) Journ. de pharm. et de chim. 28 S. 99 u 152.
14) Pharm. Ztg. 1893 S. 321.
15) Pharm. Centralh. 1893 S. 591.
16) Festschrift d. 50jähr. Stiftungsf. d. Schweiz. Apoth.-Ver. (Zürich 1893.)
17) Chemic. News 66 S. 223; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 121.
18) Jahrb. f. Botanik 1893 S. 370.

Destillirapparat für Terpentinöl u. dgl. von Cl. H. J. Donnadieu (D. R. P. Nr. 70979)[1].

Die Rückstände der Fabrikation ätherischer Oele und ihre Verwerthung als Futtermittel bespricht P. Uhlitzsch[2].

Untersuchung ätherischer Oele. R. Benedikt und H. Strache[3] bezeichnen als Carbonylzahl den in Zehntelprocenten ausgedrückten Gehalt an Carbonylsauerstoff.

Terpene und ätherische Oele. Auf die umfassenden, äusserst lehrreichen und wichtigen Untersuchungen von O. Wallach[4] sei besonders verwiesen.

Darstellung von Monocarbonsäuren der Formel $C_9H_{14}O_2$ und von Dicarbonsäuren der Formel $C_9H_{14}O_4$ von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 69426). Es wurde gefunden: dass gewisse nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzte Campherarten, welche als Methylketone, d. h. die Ketongruppe $COCH_3$ enthaltend, ermittelt wurden, bei der Einwirkung von Brom und Alkali Monocarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_2$ liefern, ferner, dass diese Campherarten durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung zu Ketonsäuren oxydirt werden, welche unter dem Einfluss von Brom und Alkali in Dicarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_4$ übergehen, und dass die letzteren unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln Anhydride von der Formel $C_9H_{12}O_3$ liefern. Solche Campherarten wurden in dem Rainfarnöl, dem Absinthöl, dem Salbeiöl und dem Thujaöl aufgefunden. Andere Campherarten, wie z. B. der gewöhnliche Campher, lassen sich in die erwähnten Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und die Anhydride der letzteren nicht überführen. — Der aus dem Rainfarnöl durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit gereinigte Campher $C_{10}H_{16}O$ wird zu 60 Th. mit 2500 Th. 4proc. Natronlauge und etwa 180 Th. Brom behandelt. Die Flüssigkeit wird nach vierstündigem Schütteln durch Ausziehen mit Aether von dem gebildeten Bromoform befreit und die gleichzeitig entstandene Säure von der Formel $C_9H_{14}O_2$ durch Mineralsäuren aus der alkalischen Lösung ausgeschieden. Die Säure destillirt bei einem Druck von 15 Millim. bei 113,5° und erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln, welche auch bei Zimmertemperatur nicht wieder schmelzen. — Aus dem Campher des Rainfarnöles lässt sich durch die in üblicher Weise bei niedriger Temperatur ausgeführte Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung eine als Ketonsäure erkannte Säure gewinnen, welche unter 10 Millim. Druck bei 169° destillirt und in Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Wenn man 60 Th. dieser Säure in etwa 350 Th. 4proc.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *648.
2) Landw. Versuchsstat. 42 S. 215.
3) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 270; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 653.
4) Liebig's Annal. 272 S. 99 u. 122; 275 S. 103 u. 145; 276 S. 296; 277 S. 105.

Natronlauge löst und zu dieser Auflösung etwa 2000 Th. 4proc., vorher mit etwa 150 Th. Brom versetzter Natronlauge fügt, so spaltet sich daraus in gleicher Weise Bromoform ab, indem sich zwei isomere Dicarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_4$ bilden, welche in üblicher Weise aus der alkalischen Lösung abgeschieden werden, von denen die zuerst sich ausscheidende in weissen, bei 141° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Diese Dicarbonsäure geht durch halbstündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäure oder Acetylchlorid in ein unter 16 Millim. Druck bei 171° siedendes, bei 55° schmelzendes Anhydrid über. — Die unter einem Druck von 14 Millim. bei 80 bis 90° siedenden Fractionen des Absinth-, Salbei- und Thujaöles werden unter den angegebenen Bedingungen in Produkte von gleicher Zusammensetzung umgewandelt, welche einige Unterschiede in den Schmelzpunkten und dem optischen Verhalten zeigen. Die Produkte sollen zu Zwecken der Parfümerie und Pharmacie verwendet werden.

Zur Herstellung von β-Cymidin erhitzt man nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 69 327) die Oxime der nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzten Campherarten, welche Methylketone sind, mit verdünnten Mineralsäuren. Es wurde gefunden, dass bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren die Oxime der nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzten Campherarten, welche als Methylketone ermittelt worden sind, unter Abspaltung von Wasser in das bislang unbekannte β-Cymidin ($CH_3:NH_2:C_3H_7 = 1:2:4$) übergehen, welches bei dem Austausch der Amido- gegen die Hydroxylgruppe Carvacrol liefert. — Die aus dem Campher des Reinfarnöles in üblicher Weise gewonnenen, leicht krystallisirenden Oxime, von denen eins bei 50° schmilzt, werden in alkoholischer Lösung (100 Th. Oxim auf 300 Th. Alkohol) zum Sieden erhitzt unter allmählichem Zusetzen eines Gemisches von etwa 100 Th. Schwefelsäure und 100 Th. 50proc. Alkohols. Nach zweistündiger Einwirkung verdünnt man mit Wasser, zieht unverändertes Oxim und regenerirten Campher mit Aether aus, dampft ein und scheidet die gebildete Base durch Alkali ab. Das so entstehende β-Cymidin siedet unter 15 Millim. Druck bei 118 bis 121° und stellt ein schwach gelb gefärbtes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel dar. — An Stelle von Schwefelsäure können mit gleichem Erfolge auch andere Mineralsäuren verwendet werden. — Die gleiche Base lässt sich auf dem beschriebenen Wege aus den Oximen erhalten, welche aus den unter einem Druck von 14 Millim. bei 80 bis 90° siedenden Fractionen des Absinth-, Salbei- und Thujaöles in üblicher Weise bereitet worden sind. — Das β-Cymidin soll zu pharmaceutischen Zwecken verwendet werden.

Camphocarbonsäuren bespricht G. Oddo[1]), L. Bouveault[2]) Isomere des Hydrocamphers.

1) Gazz. chim. 23 S. 70 u. 85; Berichte, Ref. 1893 S. 323.
2) Compt. rend. 116 S. 1067.

Carvol und Carvoxim untersuchte H. Goldschmidt[1]), — W. Semmler[2]) Citronellal.

Aetherisches Oel der Samen von Cicuta virosa besteht nach J. Tropp[3]) aus Cuminol und Cymol.

Citronenöl. Reines Citronenöl zeigte nach Marpmann[4]):

| | |
|---|---|
| Spec. Gewicht bei 15° . . . . . . . . . . . | = 0,8587 |
| Polarisation im 100-Millim.-Rohr . . . . . . . | = + 62° |
| Brechungsindex im Abbe'schen Apparat 1,4760 bei | + 20° |
| Brechungsindex im Oleofractometer blaue Linie von | 74 bis 80°. |

Ein Terpentinöl von 0,8760 spec. Gewicht, + 11° Rotation in 10-Millim.-Rohr und 1,4710 Brechungsindex wurde mit dem Citronenöl gemischt.

| | Br.-Index | Spec. Gew. | Rotation |
|---|---|---|---|
| 1 Th. Ol. Citri + 1 Th. Ol. tereb. | = 1,4730 | = 0,8670 | = 38° |
| 2 Th. Ol. Citri + 1 Th. Ol. tereb. | = 1,4735 | = 0,8650 | = 44° |
| 3 Th. Ol. Citri + 1 Th. Ol. tereb. | = 1,4740 | = 0,8630 | = 48° |
| 4 Th. Ol. Citri + 1 Th. Ol. tereb. | = 1,4748 | = 0,8610 | = 52° |
| 9 Th. Ol. Citri + 1 Th. Ol. tereb. | = 1,4755 | = 0,8595 | = 60° |

Die Verbindungen der Citral- (Geranial-)reihe untersuchten F. Tiemann und F. W. Semmler[5]).

Erigeronöl besteht nach F. Meissner[6]) wesentlich aus Limonen.

Eukalyptol. Die Neubearbeitung der Rückstände beschreiben G. Bouchardat und Oliviero[7]).

Fichtennadelöle untersuchten J. Bertram und H. Walbaum[8]) (s. Tabelle S. 673).

Iron. Die Reindarstellung des Irons, $C_{13}H_2O$, geschieht nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 72 840) dadurch, dass man das aus den mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheilen der Iriswurzel durch Behandlung mit Alkalilauge abgeschiedene rohe Iron mit Phenylhydrazin oder mit einem anderen substituirten Ammoniak in ein durch Säuren wieder zerlegbares Ketoncondensationsprodukt überführt und aus diesem nach bekannten Methoden das Keton abscheidet. — Der alkoholische oder ätherische Extract der Iriswurzel wird der Destillation im Dampfstrom unterworfen, dabei gehen neben Iron organische Säuren, wie Myristinsäure, Oelsäure u. s. f., Methylester dieser Säuren, Alkohole höherer Reihen und kleine Mengen von Aldehyden, besonders Oelsäurealdehyd u. dgl., in das Destillat über. Man nimmt diese Verbindungen in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung behufs Abtrennung der darin vorhandenen freien Säuren mit verdünnter Alkalilauge. Der

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2084.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2254.
3) Archiv der Pharm. 231 S. 212.
4) Pharm. Ztg. 1893 S. 466.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2708.
6) Amer. Journ. Pharm. 65 S. 420.
7) Bull. soc. chim. 9 S. 429.
8) Archiv der Pharm. 231 S. 290.

| | Abstammung | Spec. Gew. bei 15° | Opt. Drehung im 100-Millim.-Rohr | Bestandtheile |
|---|---|---|---|---|
| Edeltannenöl aus den Nadeln | Abies pectinata DC. | 0,875 | ÷ 20° 40′ | Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat (4,5 Proc.), Sesquiterpen. |
| Edeltannenöl aus den jungen Zapfen | Abies pectinata DC. | 0,854 | ÷ 72° | Links-Pinen und Links-Limonen. |
| Hemlocktannenöl (Spruce oil) | Abies canadensis L. | 0,907 | ÷ 20° 54′ | Links-Pinen, Links-Bornylacetat (36 Proc.) u. Sesquiterpen. |
| Fichtennadelöl | Picea vulgaris Lk. | 0,888 | ÷ 21° 40′ | Links-Pinen, Links-Phellandren, Dipenten, Links-Bornylacetat (8,3 Proc.), Sesquiterpen (Cadinen). |
| Latschenkiefernöl | Pinus pumilio Haenke | 0,865 | ÷ 9° | Links-Pinen, Links-Phellandren, Sylvestren, Bornylacetat, Sesquiterpen. |
| Schwedisches Kiefernnadelöl | Pinus silvestris L. | 0,872 | + 10° 40′ | Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren (Bornylacetat?) |
| Deutsches Kiefernnadelöl | Pinus silvestris L. | 0,886 | + 10° | Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren (Dipenten?), Sesquiterpen (Cadinen) (Bornylacetat?). |

Rückstand von der so behandelten ätherischen Lösung wird in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung schwacher alkoholischer Alkalilauge ausgesetzt, wodurch die Verseifung der organischen Säureester erfolgt. Nach einigen Minuten giesst man in Wasser, schüttelt die alkalische Flüssigkeit mit Aether aus, verdampft den Aether und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Das Iron befindet sich unter den dabei zuerst übergehenden Körpern. Indem man diese Operation unter Verwerfen der noch anwesenden schwerer flüchtigen Substanzen mehrere Male wiederholt, erhält man ein Produkt, welches die charakteristischen Ketonreactionen giebt, aber noch kleine Mengen von Aldehyden (z. B. Oelsäurealdehyd), sowie von anderen Verunreinigungen enthält. Man behandelt dieses Produkt behufs Entfernung der Aldehyde mit schwachen Oxydationsmitteln, indem man es z. B. mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, und führt das rohe Iron sodann in sein Phenylhydrazon oder ein durch verdünnte Säuren ebenfalls wieder zerlegbares Condensationsprodukt mit einem anderen substituirten Ammoniak über. — Wenn man Phenylhydrazon verwendet, so überlässt man das Gemisch aus ungefähr äquimolecularen Mengen von rohem Iron und Phenylhydrazin einige Tage sich selbst und unterwirft die ölige Masse darauf der Destillation im Dampfstrom. Die vorhandenen Verunreinigungen und überschüssiges Phenylhydrazin gehen über und das Phenylhydrazon des Irons bleibt in dem Destillirgefäss zurück. Man

fügt sodann verdünnte Schwefelsäure oder eine andere Säure hinzu und destillirt von neuem, um das reine Iron zu gewinnen. Das Iron ist ein nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetztes Keton, welches unter 16 Millim. Druck bei 144° siedet, ein Volumgewicht von 0,939 und einen Brechungsexponenten $N_D = 1,50113$ hat. Wie die meisten Ketone der höheren Reihen verbindet sich das Iron nicht mehr mit Natriumbisulfit und wird von heisser Chlorkalklösung in Chloroform und eine organische Säure zerlegt.

Veilchenaroma besonders aus der Iriswurzel untersuchten F. Tiemann und P. Krüger[1]).

Lavendelöl besteht nach G. Bouchardat[2]) aus Linalol (Licareol), Laurineencampher, Eucalyptol, etwas Borneol, Terpilenol, Geraniol und einem Terebenthen.

Reactionen des Nelkenöles und Pimentöles bestimmte A. Stern[3]).

Niaouliöl aus Melaleuca viridiflora, einer Myrtacee, welche in Neucaledonien häufig vorkommt, enthält nach G. Bertrand[4]) neben einem rechtsdrehenden Terebenten $C_{10}H_{16}$ wesentlich Eucalyptol, einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175° (wahrscheinlich Citren) und ein Terpilenol.

Pennyroyalöl enthält nach Ch. J. Habhegger[5]) Pulegon.

Rosenöl. Die Oelrosen und ihre Kultur in Deutschland bespricht Th. Waage[6]).

Rosenöl aus ganz frischen Rosen enthält nach Th. Poleck[7]) keinen Aethylalkohol.

Bulgarisches Rosenöl besteht nach W. Markownikoff und A. Reformatzky[8]) aus einem Stearopten $C_{16}H_{34}$ und einem Eläopten $C_{10}H_{20}O$, Roseol genannt.

Constitution des Rhodinols aus Rosenöl sucht Ph. Barbier[9]) festzustellen.

Sandelholzöl und dessen Prüfung bespricht R. A. Cripps[10]).

Senföl. Die Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden auf Senföle prüfte P. Kay[11]).

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe bespricht A. Bayer[12]).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2675.
2) Compt. rend. 117 S. 53.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 138.
4) Compt. rend. 116 S. 1070.
5) Amer. Journ. Pharm. 65 S. 417.
6) Pharm. Ztg. 1894 S. 621.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 39.
8) Journ. f. prakt. Chemie 48 S. 293.
9) Compt. rend. 117 S. 177.
10) Pharm. Journ. Transact. 1893; Pharm. Ztg. 1893 S. 663.
11) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2848.
12) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 820 u. 2861.

Die Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen geschieht nach J. Bertram (D. R. P. Nr. 67 255) durch Einwirkung von Fettsäuren auf Terpene bei Gegenwart von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. dgl. und Verseifung der entstandenen Ester mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bez. Kalium- oder Natriumalkoholat. 2 Kilogrm. Eisessig werden mit 50 Grm. Schwefelsäure und 50 Grm. Wasser gemischt. In das Gemisch trägt man bei Zimmertemperatur 1 Kilogrm. rectificirtes Terpentinöl in Posten von je 200 Grm. ein. Das Oel löst sich unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit allmählich in der Säure auf. Man mässigt die Reaction durch Abkühlen, da die Temperatur des Gemisches 45 bis 50° nicht überschreiten darf. Nach erfolgter Eintragung des Terpentinöls lässt man noch einige Stunden bei 30 bis 40° stehen, verdünnt mit Wasser und befreit das abgeschiedene Oel durch Schütteln mit Sodalösung von der anhaftenden Säure. Das Produkt, ein Gemisch von Terpen und Essigsäureterpinylester, wird durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum oder mittels Wasserdampfes gereinigt. — Zur Darstellung von Terpineol wird der so gewonnene Ester mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge verseift und der freigemachte Alkohol durch Rectifikation mit Wasserdampf oder im luftverdünnten Raum gereinigt. — 100 Th. Camphen werden in 200 bis 300 Th. Eisessig gelöst, das Gemisch auf 50° erwärmt und nun 10 Th. Schwefelsäure von 80 Proc. hinzugefügt. Man digerirt einige Stunden bei 50 bis 60° und verfährt zur Reindarstellung des Essigsäurebornylesters und des Borneols wie oben.

Aldehyde aus Terpenen untersuchte A. Etard[1]).

Zum Nachweis von Harzölen in Terpentinöl empfiehlt A. J. Zune[2]) die Bestimmung des Brechungsvermögens. Der Brechungsindex schwankt beim Terpentinöl von 1,46847 bis 1,47260, bei Harzöl von 1,51096 bis 1,58517 gemessen bei 20°. Bei zweifelhaften Fällen soll man das zu untersuchende Terpentinöl in etwa 3 Fractionen zerlegen. Ist dasselbe mit Harzöl verfälscht, so werden die letzten Fractionen ein beträchtlich höheres Brechungsvermögen haben als die ersten, da das schwerer flüchtige Harzöl sich in ihnen anreichert.

## Neue Bücher.

H. Caro: Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie (Berlin 1893). Pr. 3,60 M.

Die bereits S. 664 erwähnte lehrreiche Abhandlung ist als Sonderauflage erschienen. Auf 151 Seiten gibt der Verf. eine ungemein klare und lehrreiche Uebersicht über das grosse Gebiet der Theerfarben-Industrie, wie sie in gleicher Vollendung wohl Niemand ausser ihm bieten könnte, da er nicht allein die wissenschaftliche, sondern auch die technische Seite derselben völlig beherrscht.

1) Compt. rend. 116 S. 434.
2) Monit. scient. 1892 S. 794.

Gebr. Fritzsche: Bericht von Schimmel & Cp. für 1893 über ätherische Oele und Essenzen.

G. v. Georgievics: Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkt. (Leipzig, F. Deuticke.) 186 S.

Verf. beschreibt anschaulich die Gewinnung des Indigo, den Indigo als Handelswaare, die Verwendung und Untersuchung des Indigo, schliesslich die Synthesen des Indigoblaues. Das Buch sei empfohlen.

Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 2. Aufl. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 7,50 M.

Die vorliegende zweite Auflage dieses Buches ist vielfach erweitert und verbessert und verdient aufs Neue die Beachtung aller Fachgenossen, welche organisch arbeiten wollen. Auch Analytiker werden dasselbe vortheilhaft benutzen.

A. Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate. (Berlin, R. Oppenheim.) Pr. 7 M.

Eine übersichtliche Zusammenfassung der zerstreuten Arbeiten über Imidoäther, welche allen organisch arbeitenden Chemikern willkommen sein wird.

F. Reverdin und H. Fulda: Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate (Basel, Georg & Cie.) 1893. (16 M.)

Dieses Werk, das das früher in französischer Sprache erschienene von Reverdin & Nölting zur Grundlage nimmt und bis auf die neueste Zeit fortführt, gibt in einem starken Bande Hochquart die Tabellen, in einem anderen dünneren Bande die dazu gehörige Literatur.

E. Seelig: Organische Reactionen und Reagentien. (Stuttgart, J. G. Cotta'sche Buchh. Nachf.)

Das Buch wird jedem von Nutzen sein, welcher organisch arbeitet, bringt es doch die verschiedenen Reactionen übersichtlich geordnet und mit Quellenangabe; es sei bestens empfohlen.

## V. Gruppe.

# Glas, Thon, Cement, künstliche Steine.

### *Glas.*

Chemisches Verhalten des Glases. Versuche von F. Förster[1]) über das Verhalten der gewöhnlichen, zu chemischem Gebrauche verwendeten Kalkalkaligläser gegen wässerige Säurelösungen wurden so ausgeführt, dass Rundkolben aus mehreren Glassorten mit verschiedenartigen Säurelösungen von wechselnder Concentration 6 Stunden lang bei 100° behandelt und alsdann durch sorgfältige Wägungen auf die dabei erlittene Gewichtsabnahme untersucht wurden (vgl. J. 1892. 614). Dabei stellte sich heraus, dass ein und dasselbe Glas stets die gleiche Menge verlor, gleichgültig ob es mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure behandelt war, und ob die einwirkende Säure tausendstel-normal, normal oder 10fach-normal war. Nur für noch erheblich concentrirtere Säuren ergab sich, dass ihre Einwirkung schwächer war als diejenige der verdünnteren, welche ihrerseits wesentlich geringer ist als der von reinem Wasser auf Glas ausgeübte Angriff. Diese durch zahlreiche Versuche festgestellten Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass Säuren in wässeriger Lösung keine merkliche, unmittelbare Wirkung auf Glas besitzen, und der von ihren Lösungen auf Glas ausgeübte Angriff allein dem in ihnen enthaltenen Wasser zuzuschreiben ist, dessen Einwirkung auf das Glas durch die Anwesenheit der Säuren nur vermindert wird. — Aehnliche Ergebnisse wurden auch durch Versuche mit überhitzten Säuren gewonnen, welche bei Temperaturen von 160° und 190° mit verschiedenen Glassorten so vorgenommen wurden, dass man cylindrische Röhrenstücke aus denselben mit den auf ihre Wirkung zu untersuchenden Säuren in weitere Glasröhren einschloss, welche man alsdann aufrecht stehend in einem Glycerinbade erhitzte. Hierbei zeigte sich wieder, dass die Stärke des Angriffs der Lösungen so verschiedener Säuren, wie Schwefelsäure und

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2915.

Essigsäure, bei gleicher, durch die Zahl der gelösten Aequivalente gemessener Concentration die gleiche war. Es trat jedoch hier der Einfluss der Concentration erheblich mehr hervor, als bei den zuerst erwähnten Versuchen; er äusserte sich wieder in dem Sinne, dass die Stärke des Angriffs der Säuren mit der Concentration abnahm. Die gleiche Thatsache wurde schliesslich auch beobachtet, als man die Temperatur, bei welcher man die Einwirkung verschieden starker Salzsäure auf Glas vor sich gehen liess, auf 260 bis 270° steigerte. — Verhalten sich nun die Säuren dem Glase gegenüber indifferent, so vermindern sie offenbar, wenn sie in verhältnissmässig grosser Menge in Wasser gelöst sind, dadurch dass sie die Concentration des eigentlich wirksamen Mittels, des Wassers, verringern, die Stärke des von diesem auszuübenden Angriffs. Das Wasser wirkt so auf Glas ein, dass es zunächst daraus Alkali in Freiheit setzt, welches dann seinerseits den weiteren Angriff des Wassers in bestimmter Weise befördert. Da dasselbe aber bei Anwesenheit von Säuren immer wieder neutralisirt wird, so ist der Angriff ihrer wässerigen Lösungen auf Glas ein viel schwächerer als derjenige reinen Wassers. Als ganz aufgehoben aber darf man auch bei Gegenwart von Säuren die Wirkung des freien Alkalis nicht betrachten; denn da, wo die wässerige Säurelösung mit Glas in Berührung tritt, entsteht zunächst immer freies Alkali, und es wird eine bestimmte Zeit vergehen, bevor die zur Neutralisation desselben nöthigen Säureionen herangekommen sind, und während dessen kann das Alkali seine Wirkung ungehindert entfalten. Da diese Zeit um so kürzer sein wird, je concentrirter die wirkende Säure ist, so ergibt sich daraus neben dem vorher angeführten ein zweiter, sehr wichtiger Grund dafür, dass der Angriff der stärkeren Säuren ein geringerer ist als derjenige der verdünnteren. Dieser Unterschied äussert sich aber erst dann in merklicher Weise, wenn die aus dem Glase frei werdenden Alkalimengen den in unmittelbarer Nähe des Glases befindlichen Säuremengen gegenüber verhältnissmässig beträchtliche sind, er tritt also erst hervor, wenn der Angriff der Säuren auf Glas z. B. bei hoher Temperatur erfolgt. — Bei Gegenwart von Säuren ist somit die Wirkung des Wassers auf Glas von derjenigen des reinen Wassers nur der Stärke nach und nicht dem Wesen nach verschieden; nur der Ueberschuss an freiem Alkali wird durch die anwesende Säure an der Ausübung seiner Wirkung verhindert. Da grössere Mengen freien Alkalis, welche aus dem Glase sich lösen, zumal bei höherer Temperatur auch Kieselsäure aus dem Glase in Lösung überführen, so äussert sich der Unterschied in der Wirkungsweise wässeriger Säuren und reinen Wassers auf Glas u. A. darin, dass durch die ersteren der Kieselsäure gegenüber viel mehr Alkali gelöst wird, als durch reines Wasser, dass also die Auslaugung des Alkalis aus Glasoberflächen viel vollständiger durch Säurelösungen erfolgt als durch reines Wasser. — In ihrem Verhalten gegen Säuren unterscheiden sich die Kalkalkaligläser sehr wesentlich von vielen anderen, Kalk und Alkali enthaltenden Silicaten, welche häufig besonders durch Salzsäure mehr oder weniger leicht vollkommen

zersetzt werden können. Auch das geschmolzene Natriummetasilicat, $Na_2SiO_3$, wird von concentrirteren Säuren stärker zersetzt als von verdünnteren und von diesen wieder mehr als von Wasser, während ein Natronwasserglas, welches auf 1 Mol. $Na_2O$ 3 Mol. $SiO_2$ enthält, von Säurelösungen in der gleichen Weise angegriffen wird, wie es für Gläser dargethan wurde. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die besondere Art der Wirkung der Säuren auf Glas in dem hohen Kieselsäuregehalt der letzteren ihren Grund hat. Im Einklange damit steht es, dass, wenn Gläser von wesentlich geringerem Kieselsäuregehalt, als er gewöhnlich vorkommt, hergestellt werden, diese von wässerigen Säuren stark angegriffen werden. Diese Thatsache ist schon vor längerer Zeit von Warrington (vgl. J. 1884. 627) beobachtet worden. — Ganz ähnlich den Kalkgläsern erleiden auch solche Bleigläser durch Säuren keinen unmittelbaren Angriff, welche, wie die gewöhnlichen Bleikrystallgläser, einen hinreichenden Gehalt an Kieselsäure besitzen. Auch bei ihnen wirkt, wenigstens soweit die bei 100° ausgeführten Versuche ein Urtheil zulassen, in erster Linie das Wasser ein und übt daher auf sie einen stärkeren Angriff aus, als wässerige Säurelösungen es thun. Handelt es sich aber um bleireichere, kieselsäureärmere Gläser, wie wir sie in den Flintgläsern kennen, so findet das Umgekehrte statt, der Angriff des Wassers ist ein sehr schwacher, und die Säurelösungen wirken auf diese Gläser ausserordentlich viel stärker (je nach der Art und der Concentration der gelösten Säuren verschieden) ein. Jedoch ist ein hoher Kieselsäuregehalt allein nicht ausreichend, um Gläser dem unmittelbaren Angriffe der Säuren gegenüber widerstandsfähig zu machen; auch die Natur der mit der Kieselsäure verbundenen Basen ist dafür von ausschlaggebender Bedeutung. Dies ergibt sich, wenn man das zink-, kalk- und natronhaltige Jenaer Thermometerglas $16^{III}$ in Bezug auf sein Verhalten gegen Säuren mit einem äquivalent zusammengesetzten Kalknatronglase vergleicht. Bei 190° ist der Angriff der Salzsäure auf das erstere Glas zwar schwächer als der des Wassers, doch nimmt derselbe mit der Concentration der Säure zu, während das letztere Glas unter den gleichen Bedingungen sich wie alle übrigen kieselsäurereichen Kalkgläser verhält. Die Silicate werden also durch wässerige Säuren in sehr mannigfacher Weise angegriffen. — Versuche über das Verhalten reiner Schwefelsäure gegenüber Kalkalkaligläsern zeigten, dass dieselbe bei 100° in eben noch merklicher Weise auf Glas einwirkt, und dass die Stärke ihres Angriffs mit steigender Temperatur langsam zunimmt, so dass siedende Schwefelsäure die gewöhnlichen Kalkalkaligläser noch wesentlich schwächer angreift als siedendes Wasser. Wirken bei noch höherer Temperatur ihre Dämpfe auf Glas ein, so erfolgt eine verhältnissmässig starke Zersetzung desselben, und es bedeckt sich an seiner Oberfläche mit reifartigen Beschlägen von Alkalisulfaten. Solche werden daher sehr häufig da beobachtet, wo die schwefelsäurehaltigen, heissen Verbrennungsprodukte von Steinkohle oder Leuchtgas mit Glasoberflächen in Berührung kommen.

Untersuchungen über die Einwirkung der Kohlensäure auf Glas wurden so angestellt, dass von ganz frischen Glaskolben einige längere Zeit hindurch dem Angriffe des blossen Wasserdampfes, andere unter gleichen äusseren Bedingungen demjenigen feuchter Kohlensäure ausgesetzt wurden, und dass die so behandelten Kolben alsdann hinsichtlich ihrer Angreifbarkeit durch Wasser mit den frischen Kolben verglichen wurden. Es ergab sich, dass auch die Kohlensäure auf Glas eine unmittelbare, zersetzende Wirkung nicht ausübt. Bei der Verwitterung greift zunächst der Wasserdampf das Glas an und setzt Alkali in Freiheit. Erst mit diesem kann die Kohlensäure reagiren. Daher vermag trockene Kohlensäure auf ganz wasserfreies Glas keinerlei Wirkung auszuüben. — Wie nun aus dem Verhalten der Säuren gegen Glas der Schluss gezogen werden kann, dass die Angreifbarkeit eines Glases durch wässerige Säuren bestimmt ist von derjenigen, welche es durch Wasser erfährt, so ergibt sich auch, dass die letztere ein Maass ist für die Verwitterungsfähigkeit, die Hygroskopicität, eines Glases. Es ist also möglich, ein Glas durch seine Angreifbarkeit durch Wasser, welche gemessen wird durch die von ihm an dieses abgegebene Alkalimenge, in sehr weitgehender Weise zu charakterisiren. — Auch über die Art, in der Wasser auf Glas einwirkt, konnten nach einigen Erfahrungen, welche bei den über die Verwitterung von Gläsern angestellten Versuchen gewonnen wurden, die bisher darüber bestehenden Vorstellungen ein wenig erweitert werden. Es ist wiederholt beobachtet worden, dass manche schlechten, zumal kalireichen Gläser, wenn sie längere Zeit der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt oder mit Wasser behandelt wurden, solches in ihre Substanz aufnehmen, welches dann schon zum Theil im Vacuum über Schwefelsäure, vollständig aber erst bei etwa 500° wieder entweicht und dabei ein starkes Abblättern des Glases veranlasst. Auch gute Gläser zeigen, wenn sie mit Wasser bei hohen Temperaturen im Rohr erhitzt werden, die gleichen Erscheinungen. Die erwähnten Beobachtungen beziehen sich nur auf Fälle, in denen die Wasseraufnahme seitens des Glases eine besonders grosse ist; dieselbe findet aber auch in vielen Fällen statt, in welchen sie bisher ihrer Geringfügigkeit wegen nicht wahrgenommen wurde, und erwies sich überhaupt als ein ganz allgemeiner Vorgang, welcher stets erfolgt, sobald Wasser oder Wasserdampf auf Glas einwirken. Das Wasser wird alsdann vom Glase chemisch gebunden, und es entstehen in ihm eine Reihe mehr oder weniger weit hydratisirter Produkte, und diese bilden bei dem Vorgange der Zersetzung des Glases durch Wasser den nothwendigen Uebergang zwischen dem ursprünglichen, frischen Glase und den aus diesem schliesslich in die wässerige Lösung übergehenden Bestandtheilen. Bei dem Vorgange haben wir es daher nicht mit einem eigentlichen Lösungsvorgange zu thun, bei welchem zwischen dem gelösten und dem nicht gelösten Körper ein unvermittelter Gegensatz besteht; es liegt hier vielmehr ein Quellungsvorgang vor, bei welchem der Unterschied zwischen der ursprünglichen, festen Substanz

und den schliesslich in der Lösung befindlichen Produkten durch eine stetige Reihe von Uebergangsformen überbrückt wird. Ein wesentlicher Theil des verstärkenden Einflusses, welchen das aus dem Glase frei werdende Alkali auf den Angriff des Wassers ausübt, besteht darin, die Wasseraufnahme, also die Quellung der Glassubstanz zu befördern.

Das chemische Verhalten des Glases untersuchte F. Förster[1]). Folgende Uebersicht zeigt die procentische Zusammensetzung einer Anzahl der besten im deutschen Handel vorkommenden Gläser, welche zu chemischen Geräthen verarbeitet werden; daran sind einige Angaben über das moleculare Verhältniss der Bestandtheile dieser Gläser angeschlossen. Daneben sind die für die Angreifbarkeit der Gläser (Rundkolben) durch Wasser (ausgedrückt in 0,001 Milligrm. $Na_2O$ von 100 Quadratcentim. Oberfläche) ermittelten Werthe angeführt, sowie Angaben über ihre Löslichkeit in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Zum Vergleich sind den guten Gläsern Nr. 1 bis 6 am Schluss beider Uebersichten noch zwei

| | $K_2O$ | $Na_2O$ | CaO | MnO | $Al_2O_3$ (+ $Fe_2O_3$) | $SiO_2$ | $\overset{I}{R_2}O : \overset{II}{R}O : SiO_2$ | Zahl der Alkalimol. in 100 Mol. | Alkaliabgabe | | Gewichtsverlust von 100 Quadratcentim. Oberfläche in 3 Stunden bei 100° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | nach dreitägiger Vorbehandlung mit Wasser von 20°, in 8 Tagen an Wasser von 20° | bei darauf folgender dreistündiger Behandlung mit Wasser von 80° | Natronlauge, doppeltnorm. | Sodalösung, doppeltnorm. |
| 1 | 6,2 | 6,4 | 10,0 | 0,2 | 0,4 | 76,8 | 0,95 : 1 : 7,16 | 10,4 | 13 mg | 27 mg | 37 mg | 59 mg |
| 2 | 7,0 | 8,3 | 8,1 | — | 0,3 | 76,3 | 1,44 : 1 : 8,80 | 12,7 | 14 | 56 | 40 | 77 |
| 3 | 11,8 | 4,9 | 7,6 | 0,1 | 0,5 | 75,1 | 1,50 : 1 : 9,24 | 12,8 | 14,5 | 45 | 38 | 79 |
| 4 | 4,3 | 10,0 | 7,8 | — | 0,3 | 77,6 | 1,48 : 1 : 9,28 | 12,6 | 15 | 50 | 38 | 73 |
| 5 | 4,6 | 10,1 | 7,7 | — | 0,4 | 77,2 | 1,54 : 1 : 9,36 | 13,0 | 18 | 66 | 42 | 79 |
| 6 | 0,6 | 14,3 | 11,2 | 0,4 | 2,9 | 70,6 | 1,18 : 1 : 5,88 | 14,6 | 27 | 98 | 31 | 41 |
| 7 | 9,7 | 9,0 | 6,8 | Spur | 0,4 | 74,1 | 2,04 : 1 : 10,17 | 15,4 | 32 | 217 | — | — |
| 8 | 6,7 | 13,7 | 7,2 | 0,3 | 3,2 | 68,9 | 2,27 : 1 : 8,91 | 18,6 | 77 | 654 | 46 | 45 |

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2915.

Vertreter (Nr. 7 und 8) von weicheren im Handel besonders häufig befindlichen Glassorten angereiht.

Es gibt also unter den untersuchten Gläsern keines, welches allen anderen in jeder Hinsicht überlegen wäre. Als das beste derselben erweist sich im Verhalten gegen Wasser (zumal in der Hitze) sowie gegen Säuren das Glas Nr. 1, welches in seiner Zusammensetzung dem Stas'schen Glase nahe kommt.

Für Wärmestrahlen undurchlässiges Glas. R. Zsigmondy[1]) zeigt durch Untersuchung verschiedener Glassätze, dass besonders Eisenoxydul die dunkeln Wärmestrahlen zurückhält. Versuche über die Wärmeabsorption von Flüssigkeiten wurden mit dem Bolometer und der Argandflamme ausgeführt. Es ergab sich, dass die Chloride von Silicium und Titan und ebenso der Schwefelkohlenstoff für strahlende Wärme in sehr hohem Maasse durchlässig sind. So erhielt er für $TiCl_4$ 61 Proc., für $SiCl_4$ 57 Proc. und für $CS_2$ 60 Proc. durchgelassene Wärme, während das Glas allein nur 56 Proc. der auffallenden Wärmestrahlen hindurchtreten liess, ein Umstand, der sich daraus erklärt, dass durch Einfüllen der Flüssigkeiten in das Glas die Reflexion an den Innenwandungen des Gefässes herabgesetzt wird. Es zeigt sich also, dass Silicium an Sauerstoff gebunden für strahlende Wärme viel weniger durchlässig ist als Siliciumchlorid, und dieses Ergebniss stimmt auch überein mit der Thatsache, dass Chloride der Leichtmetalle vollkommen diatherman sind. In folgender Tabelle findet sich die Diathermanität einiger Säuren und Metallsalzlösungen verzeichnet:

| Substanz | Durchgelassene Wärme der totalen Strahlung |
|---|---|
| Schwefelsäure, concentrirt | 15,7 Proc. |
| Salzsäure, concentrirt | 14,0 " |
| Mangannitrat, concentrirte Lösung | 14,0 " |
| Salpetersäure, concentrirt | 14,0 " |
| Aluminiumchlorid, concentrirte Lösung | 12,9 " |
| Phosphorsäure, concentrirt | 12,7 " |
| Alaunlösung " | 12,15 " |
| Eisenchlorid, 2,8 Proc. Fe | 11,2 " |
| Wasser | 12,2 " |
| Kupferchlorid (hellblau) | 8,6 " |
| Eisenoxydulammoniumsulfat, 4,7 Proc. Fe (farblos) | 2,6 " |
| Lösung von Eisen in Orthophosphorsäure, 5,6 Proc. Fe (farblos) | 2,1 " |
| Eisenvitriol, angesäuerte Lösung, 8,9 Proc. Fe (beinahe farblos) | 1,19 " |

Weitere Beobachtungen über die Diathermanität schwach saurer Lösungen von Eisenchlorür und Eisenvitriol (Ann. d. Phys. 49, 531) hatten ergeben, dass man bei gleichem Gehalt der Lösungen an Eisen übereinstimmende Zahlen für die Wärmedurchlässigkeit erhält, unabhängig von dem Grade der Verdünnung und gleichgültig, an welche

1) Dingl. 287 S. 17; 289 S. 237; vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 297.

Säure das Eisen gebunden ist, so lange es als Oxydul sich in Lösung befindet. Man kann derartige angesäuerte Eisenoxydullösungen in geeigneten Gefässen wegen ihrer geringen Färbung als Schirm gegen strahlende Wärme für manche Zwecke verwenden. — Gleiche Prüfung von Glasplatten (von O. Schott) folgender Zusammensetzung

| Bezeichnung des Glases | $Na_2O$ | $K_2O$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | ZnO | $As_2O_5$ | $Mn_2O_3$ | PbO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 709 | 17 | — | — | 70,5 | 12,0 | 0,4 | 0,06 | — |
| 1118 | 16,0 | | — | 67,06 | 3,6 | 0,25 | 0,09 | 13,0 |
| 161''' | 26 | | 12 | 64 | — | — | — | — |
| 164''' | 28 | | 17 | 55 | — | — | — | — |
| 694 | 8,5 | | — | 44,23 | — | 0,3 | 0,07 | 46,9 |

ergaben:

| Bezeichnung des Glases | Dicke des Glases | Durchgelassene Wärme in Proc. der totalen Strahlung |
|---|---|---|
| | Millim. | Proc. |
| 709 | 7,7 | 63,14 |
| 1118 | 7,73 | 62,90 |
| Spiegelglas | 7,52 | 62,50 |
| 161''' | 8,0 | 62,15 |
| 164''' | 7,6 | 58,90 |
| 694 | 7,5 | 59,45 |
| Schweres Barytcrown I | 7,6 | 61,04 |
| Schweres Barytcrown II | 7,67 | 58,40 |

Es sind hier mit Ausnahme des schweren Barytcrownglases II nur vollkommen eisenfreie Gläser mit einander verglichen. Glas I und II sind gleich zusammengesetzt und unterscheiden sich nur durch die Färbung. Glas I erscheint vollkommen farblos, Glas II zeigt dagegen einen schwachen Stich ins Gelbliche, vermuthlich in Folge eines ganz geringen Eisengehaltes. Glas 164''' enthält kleine Verunreinigungen, Schlieren und Steinchen, die den für die Wärmedurchlässigkeit gefundenen Werth jedenfalls etwas unsicher machen. — Sieht man von den beiden letzten Gläsern ab, so folgt, dass die Diathermanität der so verschieden zusammengesetzten Glassorten sich nur wenig von der des Spiegelglases unterscheidet, so dass weder Thonerde noch Bleioxyd, Zinkoxyd, Baryt oder Borsäure, noch auch ein Ueberschuss von Alkalien oder das Fehlen eines Erdalkalis die Wärmeabsorption des Glases wesentlich beeinflussen, dass die Zusammensetzung der farblosen Glassubstanz also innerhalb bedeutender Grenzen schwanken kann, ohne dass diese Schwankungen sich bei der Prüfung des Glases auf Wärmedurchlässigkeit in beträchtlichem Maasse bemerkbar machen würden. Auch bei den gefärbten gibt es einige, welche trotz lebhafter Farbe strahlende Wärme nicht besser absorbiren, als farbloses Glas gleicher Dicke, andere aber, die für

strahlende Wärme weniger durchlässig sind als Tafel- oder Spiegelglas. Dies gilt namentlich von dem blauen Kupferoxyd- und dem grünen Chromoxydglase (Nr. 14 und 17), deren Absorptionsvermögen für strahlende Wärme auch mit zunehmender Intensität der Färbung zunimmt. In folgender Tabelle ist die Wärmedurchlässigkeit von Spiegel- und Tafelglas zusammengestellt mit der Durchlässigkeit einer Reihe gefärbter Gläser und der von Schirmglas. Die Werthe sind nicht direct vergleichbar, da sie sich auf Gläser verschiedener Dicke beziehen, auch der Procentgehalt der färbenden Oxyde nicht bestimmt wurde.

| Nr. | Benennung des Glases | Dicke des Glases | Durchgelassene Wärme der totalen Strahlung |
|---|---|---|---|
| | | Millim. | Proc. |
| 1 | Silberlasurglas, intensiv gelb . . . . | 1,1 | 64,5 |
| 2 | Tafelglas, rein . . . . . . . . . . | 2,8 | 63,2 |
| 3 | Spiegelglas . . . . . . . . . . . | 7,52 | 62,5 |
| 4 | Chromglas, hellgrün . . . . . . . . | 3,43 | 61,3 |
| 5 | Kupferlasurglas, hellroth . . . . . | 1,8 | 61,1 |
| 6 | Tafelglas, mit einem Stich ins Grüne . . | 3,0 | 59,1 |
| 7 | Helles Spathglas . . . . . . . . | 2,0 | 57,7 |
| 8 | Hellblaues Kupferoxydglas . . . . . | 2,7 | 53,0 |
| 9 | Eisenoxydmanganglas, gelb . . . . | 1,7 | 53,5 |
| 10 | „ braun . . . . | 2,6 | 42,7 |
| 11 | Kupferlasurglas, dunkelroth . . . . | 2,1 | 51,5 |
| 12 | Blaues Kobaltglas . . . . . . . . | 2,3 | 41,0 |
| 13 | Kupferoxydglas, dunkler blau . . . | 2,5 | 34,0 |
| 14 | Chromoxydglas, grün . . . . . . . . | 3,0 | 30,0 |
| 15 | Crownglas, dick mit Stich ins Grüne (Fe-hältig) . . . . . . . . . . | 16,0 | 30,7 |
| 16 | Kryolithglas, satt weiss, undurchsichtig . | 2,55 | 23,2 |
| 17 | Chromoxydglas, sehr dunkelgrün . . . | 3,1 | 21,1 |
| 18 | Schirmglas A (Eisenoxydulglas) . . . | 2,3 | 13,6 |
| 19 | „ B „ . . . | 2,2 | 9,2 |
| 20 | „ A „ . . . | 8,3 | 0,7 |
| 21 | „ B „ . . . | 8,5 | 0,0 |
| 22 | „ C „ . . . | 8,5 | 0,0 |

Andere Sorten von Tafelglas ergaben, dass die Zahlenwerthe je nach der Dicke und Reinheit schwanken zwischen 50 und 60 Proc. der totalen Strahlung; ferner wurde ein Glas geprüft, in welchem der Kalkgehalt durch Cer- und Didymoxyd theilweise ersetzt worden war; dasselbe war schwach violett gefärbt und liess die Wärme nicht viel schlechter als die Kalkgläser hindurch. — Es folgt, dass die Lasurgläser trotz ihrer intensiven Färbung sehr diatherman sind, dass die Absorption des Farbstoffes sich also hauptsächlich auf den sichtbaren Theil des Spectrums beschränkt, in welchem ja nur ein kleiner Theil der gesammten ausgestrahlten Wärmemenge sich vorfindet; dieses ist beachtenswerth, weil man gewöhnlich Silber und Kupfer als den färbenden Bestandtheil dieser

Gläser ansieht. Etwas stärker absorbiren schon die Eisenoxydmangangläser und die heller gefärbten Kupferoxyd- und Chromoxydgläser, ferner das stärker gefärbte Kobaltglas. Am wenigsten durchsichtig für strahlende Wärme erwies sich unter allen Handelsgläsern das tief grüne Chromoxydglas Nr. 17, welches aber noch durch die Eisenoxydulgläser übertroffen wurde. — Bemerkenswerth ist ferner das Verhalten der beiden getrübten Gläser Nr. 7 und 16. Das Spathglas lässt die Flamme eben noch mit röthlicher Farbe erkennen, das Kryolithglas ist ganz undurchsichtig. Man sollte meinen, dass die strahlende Wärme durch die Trübung derart zerstreut und zurückgehalten würde, dass nur ein geringer Bruchtheil derselben durch das Glas treten könnte. Demnach gehört das Spathglas zu den durchlässigsten aller untersuchten Gläser und auch das satt weisse Kryolithglas lässt noch beträchtliche Mengen strahlender Wärme hindurchtreten. Daraus ergibt sich für den praktischen Gebrauch, dass Lampenschirme aus opaken Gläsern keinen genügenden Schutz für die von der Flamme ausgestrahlte Wärme gewähren können. Das Kryolith- wie auch das Spathglas enthalten beträchtliche Mengen von Thonerde, wahrscheinlich an Fluor gebunden. Es zeigt sich nun, dass dieselbe, auch in dieser Form angewendet, die Wärmestrahlen nicht in beträchtlichem Maasse zurückzuhalten vermag.

Specifische Wärme verschiedener Gläser aus dem glastechnischen Laboratorium zu Jena bestimmte A. Winkelmann[1]).

| Fabrik-Nr. | Chemische Zusammensetzung | | | | | | | | | | | Spec. Wärme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $B_2O_3$ | ZnO | PbO | $Al_2O_3$ | $As_2O_5$ | BaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO | $P_2O_5$ | |
| S. 185 | — | 71,8 | — | — | 22,4 | — | — | — | 5,8[3]) | — | — | 0,2318 |
| S. 205 | — | 69,1 | — | — | 18,0 | 0,2 | 4,7 | 8,0 | — | — | — | 0,2182 |
| 172III | 64,4 | 12,0 | — | — | 4,5 | — | — | 8,0 | — | 11,0[4]) | — | 0,2086 |
| 164III | 55,0 | — | — | — | 17,0 | — | — | 14,0 | 14,0 | — | — | 0,2044 |
| 802 | 71,0 | 14,0 | — | — | 5,0 | — | — | 10,0 | — | — | — | 0,2038 |
| 16III [2]) | 67,3 | 2,0 | 7,0 | — | 2,5 | — | — | 14,0 | — | 7,0 | — | 0,1988 |
| 165III | 73,8 | — | 5,0 | — | 3,5 | — | — | 10,5 | — | 7,0 | — | 0,1958 |
| 1419 | 67,9 | — | 5,8 | 8,1 | 1,0 | 0,3 | — | 16,8 | — | — | — | 0,1907 |
| S. 201 | — | 3,0 | — | — | 10,0 | 0,5 | — | — | 12,0 | — | 70,5 | 0,1901 |
| 290 | 53,7 | — | — | — | — | 0,3 | — | — | 33,0 | 8,0 | — | 0,1887 |
| 665 | — | 41,0 | 59,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,1664 |
| 121III | 51,3 | 14,0 | 5,0 | — | 4,5 | 0,2 | 25,0 | — | — | — | — | 0,1617 |
| S. 206 | — | 3,0 | — | — | 8,0 | 1,5 | 28,0 | — | — | — | 59,4 | 0,1589 |
| S. 95 | — | 3,0 | — | — | 1,5 | 1,5 | 3,8 | — | — | — | 56,0 | 0,1464 |
| 1492 | 34,2 | 10,2 | 7,8 | — | 5,0 | 0,7 | 42,1 | — | — | — | — | 0,1398 |
| S. 120 | — | 42,8 | — | 52,0 | 5,0 | 0,2 | — | — | — | — | — | 0,1359 |
| O. 331 | 45,22 | — | — | 46,0 | — | 0,2 | — | 1,0 | 7,5 | — | — | 0,1257 |
| S. 163 | 22,0 | — | — | 78,0 | — | — | — | — | — | — | — | 0,0817 |

1) Annal. der Phys. 49 S. 401.
2) Gewöhnliches Thermometerglas.
3) $Li_2O$.
4) MgO.

Die specifischen Wärmen der Gläser schwanken demnach zwischen weiten Grenzen von 0,2318 bis 0,0817, und zwar haben jene Gläser, deren Bestandtheilen die kleineren Atomgewichte zukommen, die grössere specifische Wärme und umgekehrt.

Ausdehnung der Gläser. Den bereits (J. 1892. 627) erwähnten Untersuchungen von O. Schott sei noch folgende etwas gekürzte Tabelle (S. 687 bis 690) entnommen.

Als wichtigstes Resultat ist der hervorragende Einfluss der Alkalien auf die Ausdehnungscoëfficienten der Gläser hervorzuheben. Durch Vermehrung der Alkalien im Glase kann der Ausdehnungscoëfficient desselben derart gesteigert werden, dass er jene von Nickel und Eisen beinahe erreicht. Es zeigt sich ferner, dass die Ausdehnung der verschiedenen Gläser durch gleiche Temperaturerhöhung zwischen viel weiteren Grenzen schwankt, als man bisher geglaubt hat, dass der Ausdehnungscoëfficient des Glases 35 den des Glases 1 um das Dreifache übersteigt. In den gewöhnlichen Kieselsäuregläsern üben Metalloxyde, Kalk, Baryt, Zinkoxyd, Thonerde und Bleioxyd keinen erheblichen Einfluss auf die Ausdehnung aus. Bei den Gläsern O. 154 (11) und O. 165 (14) zeigt sich, dass eine Steigung des Bleigehaltes von 33 auf 69 Proc., also reiche Verdoppelung, nur eine geringe Ausdehnungssteigerung zu Stande bringt. Das Mehr an PbO um 36 Proc. wird annähernd ausgeglichen durch eine Alkaliverminderung um 8,5 Proc. Ebenso zeigt der Vergleich der Gläser O. 479 (10), O. 154 (11), O. 885 (12), dass Baryt und Zinkoxyd nicht mehr die Ausdehnung beeinflussen, als ähnliche Mengen Bleioxyd, wenn der Alkaligehalt grosse Unterschiede nicht aufweist. Phosphatgläser kommen den gewöhnlichen Silicatgläsern in Bezug auf Ausdehnung ziemlich nahe, dagegen zeichnen sich Borate durch niedrige Ausdehnungscoëfficienten aus. Das kieselsäurefreie Zinkborat (1) besitzt einen Ausdehnungscoëfficienten von 0,0000109, also den kleinsten, der überhaupt an Gläsern beobachtet worden ist. — Es ergab sich ferner, dass Glas in gespanntem Zustande einen höheren Ausdehnungscoëfficienten besitzt, als Glas in ungespanntem Zustande (fein gekühltes Glas). Ein Cylinder aus gespanntem Glas mit planen Endflächen nimmt beim Erwärmen auf 100° eine deutliche Concavität der Endflächen an, die nach dem Abkühlen nicht vollständig wieder verschwindet. Wird der veränderte Cylinder eben geschliffen und abermals auf 100° erwärmt, so bleibt die Fläche unverändert, wohl aber krümmt sie sich wieder bei nachherigem Erwärmen auf 200°. — Diese Erscheinungen stehen offenbar mit den Nullpunktsänderungen der Quecksilberthermometer in Zusammenhang; da Glas $121^{III}$ trotz starker Spannung dieses Verhalten nicht zeigt, beim Erwärmen die Endflächen des Cylinders unverändert lässt, so werden Thermometer aus diesem Glase selbst bei schneller Kühlung frei von säcularen Anstiegen sein. — Es gelang ferner, durch doppelten Ueberfang Glasgegenstände von besonders hoher Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und Verletzung der Oberfläche herzustellen (vgl. J. 1892. 617). Das Verbundglas ist eine Art

**Kubische Ausdehnungscoëfficienten von Gläsern.**

| Lfde. Nr. | Fabr.-Nr. | Benennung | Chemische Zusammensetzung | Kühlung | Untersucht bei | Ausdehnungs-coëfficient $3\alpha$ für 1° | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 165 | Zinkborat (alkalifrei) | ZnO 59 Proc., $B_2O_3$ 41 Proc. | Fein gekühlt im Thermoregulator | 10 bis 93° | 0,00001097 | Im Platintiegel geschmolzen. Nicht zu verarbeiten an der Pfeife. |
| 2 | 121III | Barytborosilicatglas (alkalifrei) | BaO 25 Proc., ZnO 5 Proc., $Al_2O_3$ 4,5 Proc., $B_2O_3$ 14 Proc., $Mn_2O_3$ 0,08 Proc., $SiO_2$ 51,22 Proc., $As_2O_5$ 0,2 Proc. | Stark gespannt, an der Luft abgekühlt | 13 bis 90° | 0,00001375 | An der Pfeife und auch an der Lampe zu verarbeiten. |
| 3 | O. 658 | Borosilicat Leichtflint | PbO 25 Proc., $Na_2O$ 1 Proc., $K_2O$ 3 Proc., $B_2O_3$ 31 Proc., $Al_2O_3$ 7 Proc., $Mn_2O_3$ 0,05 Proc., $SiO_2$ 32,75 Proc., $As_2O_5$ 0,2 Proc. | Gewöhnliche Kühlung im Kühlofen | 7 bis 92° | 0,00001570 | Brechungsexponent für D = 1,545. |
| 4 | 428 Nr. d. Vers.-Schmelz. | Bleiboratglas nD = 1,573 | PbO 32 Proc., $Al_2O_3$ 12 Proc., $B_2O_3$ 56 Proc. | ? | 0 bis 100° | 0,0000161 | |
| 5 | 458 Nr. d. Vers.-Schmelz. | Aluminiumboratglas | $Li_2O$ 6 Proc., $Al_2O_3$ 30 Proc., $B_2O_3$ 64 Proc. | Fein gekühlt | 0 bis 100° | 0,0000168 | |
| 6 | 59III | Borosilicat-Thermometerglas | $Na_2O$ 11 Proc., $Al_2O_3$ 5 Proc., $B_2O_3$ 12 Proc., $Mn_2O_3$ 0,05 Proc., $SiO_2$ 71,95 Proc. | In freier Luft abgekühlt | 0 bis 100° | 0,0000177 | Vor der Lampe zu verarbeiten. |
| 7 | 59III | desgl. | desgl. | Feinkühlung im Thermoregulator | 0 bis 100° | a) 0,0000172 b) 0,0000170 | Es wurde dasselbe Gefäss benutzt wie vorher. |

| Lfde. Nr. | Fabr.-Nr. | Benennung | Chemische Zusammensetzung | Kühlung | Untersucht bei | Ausdehnungs-coëfficient $3\alpha$ für 1° | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | S. 205 | Leichtes Boratcrown | $Na_2O$ 8 Proc. $BaO$ 4,7 Proc. $Al_2O_3$ 18,0 Proc. $As_2O_5$ 0,2 Proc. $H_3BO_3$ 69,1 Proc. | desgl. | 14 bis 94° | 0,00002024 | Brechungsexponent für D = 1,507. |
| 9 | O. 118 | Gewöhnliches Silicatflintglas | $K_2O$ 6 Proc. $Na_2O$ 0,5 Proc. $PbO$ 46,7 Proc. $Mn_2O_3$ 0,05 Proc. $As_2O_5$ 0,2 Proc. $SiO_2$ 47,55 Proc. | Gewöhnliche Kühlung im Kühlofen | 0 bis 100° | 0,00002193 | Brechungsexponent für D = 1,613. |
| 10 | O. 479 | desgl. | $K_2O$ 7,5 Proc. $Na_2O$ 0,2 Proc. $PbO$ 46,4 Proc. $Mn_2O_3$ 0,05 Proc. $As_2O_5$ 0,2 Proc. $SiO_2$ 45,15 Proc. $Al_2O_3$ 0,5 Proc. | desgl. | 16 bis 92° | 0,00002363 | Brechungsexponent für D = 1,612. |
| 11 | O. 154 | Leichtes Silicatflint | $K_2O$ 8 Proc. $Na_2O$ 3 Proc. $PbO$ 33 Proc. $Mn_2O_3$ 0,08 Proc. $As_2O_5$ 0,2 Proc. $SiO_2$ 54,22 Proc. $B_2O_3$ 1,5 Proc. | desgl. | 13 bis 98° | 0,00002377 | Brechungsexponent für D = 1,571. |
| 12 | O. 885 | Schweres Baryumsilicat-crown | $K_2O$ 7,5 Proc. $Na_2O$ 1 Proc. $BaO$ 29 Proc. $ZnO$ 10,3 Proc. $B_2O_3$ 3 Proc. $As_2O_5$ 0,4 Proc. $Mn_2O_3$ 0,07 Proc. $Si_2O$ 48,73 Proc. | Feinkühlung im Thermoregulator | 19 bis 93° | 0,00002379 | Brechungsexponent für D = 1,572. |
| 13 | O. 627 | Borosilicatcrown ähnlich 0,144 | $K_2O$ 9,5 Proc. $Na_2O$ 10 Proc. $As_2O_5$ 0,2 Proc. $ZnO$ 2 Proc. $B_2O_3$ 10 Proc. $Mn_2O_3$ 0,06 Proc. | desgl. | 17 bis 95° | 0,00002393 | Brechungsexponent für D = 1,513. |
| 14 | O. 165 | Schweres Silicatflint | $PbO$ 69 Proc. $K_2O$ 2,5 Proc. $Mn_2O_3$ 0,04 Proc. $SiO_2$ | Gewöhnliche Kühlung im | 20 bis 94° | 0,00002410 | Brechungsexponent für D = 1,754. |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 16III | desgl. | desgl. | In freier Luft abgekühlt | 0 bis 100° | 0,0000214 | Vor der Lampe zu verarbeiten. |
| 17 | O. 55 | Silicatgrownglas | $K_2O$ 16 Proc. $Na_2O$ 4 Proc. CaO 8 Proc. $B_2O_3$ 2,5 Proc. $Mn_2O_3$ 0,1 Proc. $SiO_2$ 69 Proc. $As_2O_5$ 0,40 Proc. | Gewöhnliche Kühlung im Kühlofen | 19 bis 90° | 0,00002651 | Brechungsexponent für D = 1,517. |
| 18 | S. 41 | Mittleres Phosphatcrown | BaO 28 Proc. $P_2O_5$ 59,5 Proc. $Al_2O_3$ 8 Proc. $B_2O$ 3 Proc. $As_2O_5$ 1,5 Proc. | Feinkühlung | 20 bis 92° | 0,00002613 | Brechungsexponent für D = 1,555. |
| 19 | O. 527 | Barytleichtflint | $K_2O$ 9,5 Proc. $Na_2O$ 1,5 Proc. BaO 20 Proc. PbO 10 Proc. $As_2O_5$ 0,3 Proc. $Mn_2O_3$ 0,05 Proc. ZnO 7 Proc. $SiO_2$ 51,65 Proc. | Gewöhnliche Kühlung im Kühlofen | 10 bis 93° | 0,00002701 | Brechungsexponent für D = 1,572. |
| 20 | O. 1168 | Crown mit hoher Dispersion | PbO 13,15 Proc. ZnO 2 Proc. $Na_2O$ 16,5 Proc. $As_2O_5$ 0,2 Proc. $SiO_2$ 68,06 Proc. $Mn_2O_3$ 0,09 Proc. | desgl. | 16 bis 94° | 0,00002709 | Brechungsexponent für D = 1,522. |
| 21 | O. 662 | Gewöhnliches Silicatcrown | $K_2O$ 16 Proc. $Na_2O$ 5 Proc. ZnO 7 Proc. $As_2O_5$ 0,4 Proc. $SiO_2$ 68,07 Proc. $B_2O_3$ 3,5 Proc. $Mn_2O_3$ 0,03 Proc. | Feinkühlung im Thermoregulator | 18 bis 97° | 0,00002748 | Brechungsexponent für D = 1,511. |
| 22 | O. 662 | desgl. | desgl. | Stark gespannt | 17 bis 95° | 0,00002895 | Die Abkühlung geschah als cylindr. Stab in freier Luft. |
| 23 | S. 139 | Leichtes Phosphatcrown | $K_2O$ 12 Proc. $Al_2O_3$ 10 Proc. $B_2O_3$ 3 Proc. $P_2O_5$ 70,5 Proc. MgO 4 Proc. $As_2O_5$ 0,5 Proc. | Feinkühlung im Thermoregulator | 18 bis 93° | 0,000027918 | Brechungsexponent für D = 1,517. |

| Lfde. Nr. | Fabr.-Nr. | Benennung | Chemische Zusammensetzung | Kühlung | Untersucht bei | Ausdehnungs-coëfficient 3α für 1° | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24 | S. 57 | Schwerstes Bleisilicatglas | $PbO$ 82 Proc. $SiO_2$ 20 Proc. $As_2O_3$ 0,1 Proc. | Gewöhnliche Kühlung im Kühlofen | 24 bis 84° | 0,00002804 | Brechungsexponent für D = 1,962. |
| 25 | 102III | Thonerdeglas | $K_2ONa_2O$ 26 Proc. $Al_2O_3$ 12 Proc. $ZnO$ 0,5 Proc. $SiO_2$ 57 Proc. | desgl. | 18 bis 96° | 0,00003369 | Vor der Lampe zu verarbeiten. |

Hartglas, aber durch zweckmässige Verschmelzung von zwei oder drei Glasarten mit bestimmtem Ansdehnungs-coëfficienten gewonnen. Die Spannungszustände im Verbundglase sind ähnliche wie im Hartglase. In den Figuren bedeuten die Pfeile Druck- oder Zugspannungen. Fig. 106 stellt den Zustand eines spannungsfreien Glases vor. Fig. 107 den Querschnitt eines an der Luft abgekühlten Hohlkörpers. Die Aussenhaut ist schon kalt und erhärtet, wenn sich das Innere noch in weichem Zustande befindet. Die nachfolgende Contraction der Innenschicht ist grösser als die der äusseren; erstere wird sich in Dehnung, letztere in Compression befinden. Das Glas wird aussen resistent, innen dagegen empfindlich gegen Verletzungen sein. Fig. 108 zeigt den Spannungszustand wie das plötzlich abgekühlte Hartglas ihn aufweist. Fig. 109 u. 110 zeigen den vorübergehenden Zustand der Spannung, welchen ein sonst spannungsfreier Glaskörper annimmt, wenn man ihn in kaltem Zustande in heisse Luft (Fig. 109) oder in heissem Zustande in kalte Luft bringt (Fig. 110); im ersteren Falle entsteht Druckspannung, im letzteren Zug-

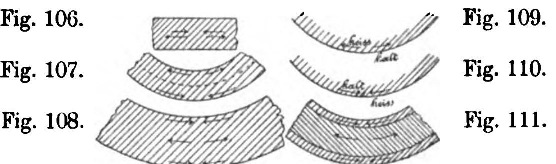



Fig. 106. Fig. 107. Fig. 108. Fig. 109. Fig. 110. Fig. 111.

spannung. Dies der Grund. Kalte Luft bringt daher Glas viel leichter zum Springen als heisse. — Um den Compressionszustand der äusseren Schicht des Hartglases und damit seine Widerstandsfähigkeit zu erreichen, kann man sich statt des Abkühlens an der Luft auch des Ueberfangens mit einem Glase von geringem Ausdehnungs-

coëfficienten bedienen. Fig. 111 stellt den Spannungszustand dar; praktisch tritt hier nur die Schwierigkeit auf, die äussere Schicht genügend dünn zu erhalten. Kochflaschen aus Verbundglas kann man, mit Anilin zum Kochen erhitzt, mit Wasser anspritzen, Glasschalen können auf freier Bunsenflamme erhitzt werden, ohne zu springen; die Lampencylinder gestatten, erhitzt, ein Besprengen mit kaltem Wasser.

Lampencylinder. Das Beschlagen der Lampencylinder wird nach R. Weber[1]) durch Einwirkung der Flammengase auf das Glas bewirkt und enthält wesentlich Alkalisulfat. Die Analyse eines stark beschlagenen, bald darauf gesprungenen Cylinders ergab:

| | | |
|---|---|---|
| Kieselsäure | 73,87 | Proc. |
| Thonerde | 0,65 | „ |
| Kalk | 6,70 | „ |
| Kali | 1,69 | „ |
| Natron | 17,09 | „ |

Milchglas. Nach W. Hirsch und A. Tedesco (D. R. P. Nr. 69 979) haben Milchgläser, welchen neben Thonerde Kryolith oder andere Fluoride als Trübungsmittel zugesetzt sind, den Uebelstand, dass sie, besonders wenn sie nachträglich noch erwärmt werden, nach kurzer Zeit ausschlagen und blind werden. Dieser Mangel wird dadurch beseitigt, dass dem Glassatze Aluminium, Kohle oder in der Glasmischung Kohle erzeugende Körper zugesetzt werden. Dieser Zusatz hat noch den weiteren Zweck, conservirend auf den Hafenboden zu wirken.

Antikgrünes Glas für Römer und Pokale[2]). Da diese Gläser auch mit Muffelfarben decorirt werden, so müssen dieselben ziemlich hart in der Schmelze sein, deshalb braucht das Gemenge auch gutes Feuer.

| | | |
|---|---|---|
| Sand von Hohenbocka | 100 | |
| Potasche | 15 | |
| Soda | 15 | |
| Kreide | 18 | |
| Doppeltchromsaures Kalium | 0,5 oder | 1 |
| Kupferoxyd | 0,2 | 1 |
| Eisenhammerschlag | 0,1 | 2 |

Alabastergläser schüren leicht aus, wenn man nicht beste, höchstprocentige Potasche nimmt; auch ist es nöthig, die Gemenge in einen Ofen, in welchem zugleich auch andere Glassorten abgeschmolzen werden, mehrere Stunden später einzulegen, da sie sich sonst ausschüren würden. Ein öfteres Anwärmen des Glasstückes vermehrt die Opacität, da dieselbe wesentlich ein Entglasungsprocess ist. Praktische Glassätze sind:

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1892 S. 499.
2) Sprechsaal 1893 S. 6 u. 780.

| Lfde. Nr. | Fabr.-Nr. | Benennung | Chemische Zusammensetzung | Kühlung | Untersucht bei | Ausdehnungs-coëfficient $3\alpha$ für 1° | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible]7 | Schwerstes Bleisilicatglas | PbO 82 Proc. $SiO_2$ 20 Proc. $As_2O_5$ 0,1 Proc. | Gewöhnliche Kühlung im Kühlofen | 24 bis 84° | 0,00002804 | Brechungsexponent für D = 1,962. |
| [illegible] | [illegible] | Thonerdeglas | $K_2ONa_2O$ 26 Proc. ZnO 0,5 Proc. $Al_2O_3$ 12 Proc. $SiO_2$ 57 Proc. | desgl. | 18 bis 96° | 0,00003369 | Vor der Lampe zu verarbeiten. |

[illegible] durch zweckmässige Verschmelzung von [illegible] Glasarten mit bestimmtem Ansdehnungs- [illegible] wonnen. Die Spannungszustände im Ver- [illegible] ähnliche wie im Hartglase. In den Figuren [illegible] die Druck- oder Zugspannungen. Fig. 106 [illegible] eines spannungsfreien Glases vor. [illegible] ines an der Luft abgekühlten [illegible] schon kalt und erhärtet, [illegible] Zustande befindet. [illegible] cht ist grösser [illegible] äusseren; ers[illegible] dehnung, letztere [illegible] pression befinden. Das Glas wird aussen resistent, [illegible] dagegen empfindlich gegen Verletzungen sein. [illegible] Spannungszustand wie das plötzlich [illegible]

in kaltem Zustande in heisse Luft (Fig. 109) oder in heissem Zustande in kalte Luft bringt (Fig. 110); im ersteren Falle entsteht Druckspannung, im letzteren Zug-

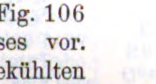


Fig. 106.

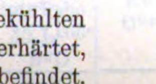


Fig. 107.

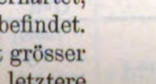


Fig. 108.

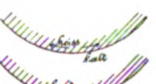



Fig. 109.




Fig. 110.



Fig. 111.

spannung. Dies der Grund. Kalte Luft bringt daher Glas viel leichter zum Springen als heisse. — Um den Compressionszustand der äusseren Schicht des Hartglases [illegible] Widerstandsfähigkeit zu erreichen, kann [illegible] Luft auch das Ueber[illegible]

Sandgewichtes Bruch-
daher bei Beginn der
m die richtige Menge
Kilogrm. Sand innig
ntmischung des Ge-

. 68 774) besteht aus
rch die Kanäle *K* und
nd *C* mit dem Schorn-
wird durch die Dreh-
ge *R* getragen, durch
rch ein Schneckenrad
*P*, welche aus dem
olzen als auch theil-
gefüllt werden. So-
ist, wird der Tiegel
erarbeitet, während

Wrede (D. R. P.
rbrückungen oder
it oder zusammen-
abzuhalten [1]).
gskanälen auf
Nr. 69 687) sind

Gläser auch mit ...
lich hart in der Sch...
Feuer.

113.



en einer Wanne *W* an-
offener Scharmottekästen
äle bei *d* ein und ver-

| 1. Alabaster-Glas. | | | 2. Alabaster-Glas. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Quarzsand v. Hohenbocka | 100 | Kilogrm. | Quarzsand v. Hohenbocka | 100 | Kilogrm. |
| Potasche (95proc.) | 40 | „ | Potasche (95proc.) | 43 | „ |
| Borax | 5 | „ | Kaliumsalpeter | 4,5 | „ |
| Federweiss | 5 | „ | Geglühter Guano | 5,7 | „ |
| Alabasterbrocken nach Vorrath. | | | Alabasterbrocken nach Vorrath. | | |

Durch Zusatz färbender Metalloxyde erhält man verschiedenartig gefärbte Reisgläser, die gebräuchlichsten sind: Türkis durch Zusatz von 720 Grm. rein. Kupferoxyd in einem Alabastergemenge. Chrysopras durch Zusatz von 480 Grm. rein. Kupferoxyd und 720 Grm. lichtgelbem Uranoxyd-Natron. Beryll durch Zusatz von 720 Grm. rein. Kupferoxyd und 280 Grm. lichtgelbem Uranoxyd-Natron. — Ein starker Zusatz von Knochenasche, geglühtem Guano o. dgl. gibt die sog. Beingläser, die weissen als Milchglas bekannt, die mit geringen Mengen Metalloxyden gefärbten als Aurora, Isabell, Cölest, Seladon, Rehgrau, Bismarckbraun, Neugrau o. dgl. Glassätze für Milchglas sind:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Reinster Quarzsand | 100 | Kilogrm. | Reinster Quarzsand | 100 | Kilogrm. |
| Potasche (95proc.) | 40 | „ | Potasche (95proc.) | 35 | „ |
| Geglühter Guano | 25 | „ | Knochenasche | 27 | „ |
| Kaliumsalpeter | 4,5 | „ | Borax | 5 | „ |
| Milchglasbrocken nach Vorrath. | | | Mennige | 5 | „ |

Pressglassatz[1]). Ein bewährter Satz für feinen Press-Bleikrystall, z. B. für Service, welche etwa auch nachgeschliffen werden sollen, ist folgender:

| | | |
|---|---|---|
| Sand von Hohenbocka | 900 | Kilogrm. |
| Soda (98 Proc.) | 325 | „ |
| Kalkspath | 100 | „ |
| Kalisalpeter | 15 | „ |
| Mennige | 60 | „ |
| Scherben desselben Glases bis zu | 900 | „ |
| Entfärbung: Braunstein | 1,25 bis 1,75 | „ |
| Entfärbung: Kobaltrosa (phosphors. Kobaltoxydul, PKO) | 5 bis 10 | Grm. |

Färbemittel:

| | | |
|---|---|---|
| Für Seegrün: Uranoxydnatron | 2 | Kilogrm. |
| Kupferoxydul | 1,5 | „ |
| Für Canariengelb: Uranoxydnatron | 2 | „ |
| Kupferoxydul | 150 | Grm. |
| Für Dunkelblau: Braunstein | 2 | Kilogrm. |
| Phosphorsaures Kobaltoxydul PKO | 1 | „ |
| Für Dunkelgrün: Braunstein | 2 | „ |
| Doppeltchromsaures Kali | 4 | „ |
| Grünes Chromoxyd | 150 | Grm. |
| Leuchtend Grün: Kupferoxydul | 2,25 | Kilogr. |
| Doppeltchromsaures Kali | 3,75 | „ |
| Grünes Chromoxyd | 75 | Grm. |
| Hellblau: Chemisch reines Kupferoxyd | 9 | Kilogrm. |
| Krystallinischer Kalisalpeter | 9 | „ |

1) Sprechsaal 1893 S. 341.

Zu jedem farbigen Glassatze sind in Höhe des Sandgewichtes Bruchscherben desselben Glases zuzusetzen. Man muss daher bei Beginn der Arbeit sich das Zusatzglas einmal vorschmelzen, um die richtige Menge zu haben. Die Färbungsmittel mischt man mit 50 Kilogrm. Sand innig durcheinander und nimmt dann erst die Gesammtmischung des Gemenges vor.

Der Glasofen von L. West (D. R. P. Nr. 68 774) besteht aus der ringförmigen Ofenkammer *E* (Fig. 112), die durch die Kanäle *K* und *H* mit einem Gaserzeuger und durch die Kanäle *F* und *C* mit dem Schornstein verbunden ist. Der Boden der Heizkammer wird durch die Drehscheibe *A* gebildet, die mittels Rollen von dem Ringe *R* getragen, durch Verstrebungen *G* an dem Pfeiler *B* geführt und durch ein Schneckenrad bewegt wird. Auf der Drehscheibe *A* stehen Tiegel *P*, welche aus dem Behälter *T*, in welchem der Glassatz sowohl geschmolzen als auch theilweise geläutert wird, mittels der Rinne *S* mit Glas gefüllt werden. Sobald der Tiegelinhalt sich gesetzt hat und geläutert ist, wird der Tiegel aus dem Ofen *E* herausgenommen und sein Inhalt verarbeitet, während ein leerer Tiegel an seine Stelle gesetzt wird.

Glasschmelzofen. Nach Henning & Wrede (D. R. P. Nr. 67 505) werden in dem Ofen eine Anzahl Ueberbrückungen oder Balken angeordnet, die jeder aus einem Stück geformt oder zusammengesetzt sein können, um die Flammen vom Schmelzgut abzuhalten [1]).

Glasschmelzwanne mit Lufterhitzungskanälen auf dem Wannenboden. Nach G. Fiege (D. R. P. Nr. 69 687) sind

Fig. 112.

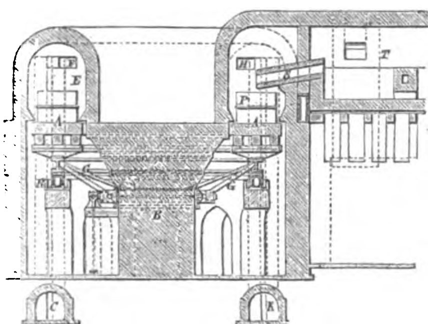
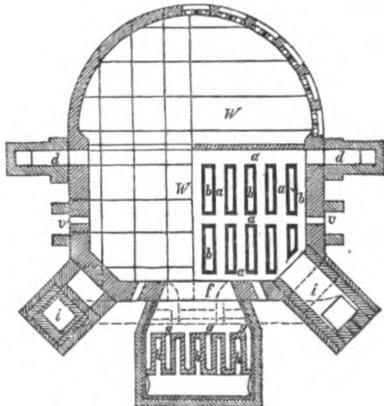


Fig. 113.




die Lufterhitzerkanäle *a* (Fig. 113) auf dem Boden einer Wanne *W* angeordnet und werden durch eine Anzahl oben offener Scharmottekästen *b* gebildet. Die Verbrennungsluft tritt in die Kanäle bei *d* ein und ver-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *401.

lässt sie, durch die in den Kästen *b* und über den Platten *c* stehende flüssige Glasmasse erhitzt, bei *f*, um in den Kanälen *g* hochzusteigen und mit den gleichfalls in Kanälen *h* hochsteigenden Generatorgasen zusammenzutreffen. Die brennenden Gase durchstreichen sodann den Wannenraum *W* und verlassen durch die Kanäle *i* den Ofen. Sollte bei zu heissem Gange des Ofens das geschmolzene Glas zu dünnflüssig werden, so öffnet man die beiden Kanäle *v*, die für gewöhnlich geschlossen sind, so dass kalte Luft nicht nur bei *d*, sondern auch bei *v* eintritt und den hinteren Theil des Wannenbodens abkühlt.

Glasschmelzofen von Smythe[1]) ist mit einer grösseren Anzahl Gas- und Lufteinlässen versehen.

Glasschmelzwannen bespricht M. v. Reiboldt[2]) im Sinne der haltlosen sog. freien Flammenentfaltung (vgl. S. 113).

Sauerstoff zum Glasschmelzen. Nach A. M. Villon[3]) versucht man auf Vorschlag von Thomas in englischen Glashütten in die eben geschmolzene Glasmasse gepressten Sauerstoff einzuleiten. Angeblich wird dadurch das Lauterschmelzen wesentlich beschleunigt. — Ueberschwenglich günstig lauten die Berichte von V. E. Lewes und L. T. Thorne[4]). Darnach soll die Wirkung des Blasens von Gas durch das geschmolzene Gemenge theils physikalischer, theils chemischer Art sein. Das Aufsteigen der Gasbläschen durch die Schmelze hat angeblich eine schnelle Verbreitung von Hitze in dem ganzen Hafeninhalt zur Folge und verursacht ein vollständigeres Mischen der Glasschmelze, was das Streifigwerden verhindert. Während der Schmelzung des Glases wird die ganze Masse mit winzigen Gasbläschen durchsetzt; da dieselben sehr klein sind, so steigen sie nur langsam durch die zähe Glasmasse in die Höhe. Wenn aber ein Gasstrom durch das geschmolzene Glas geleitet wird, so verdrängen und vereinigen die grossen Blasen alle kleinen; dieser Umstand in Verbindung mit dem dünnflüssigeren Zustand des Glases bewirkt die Zeitersparniss beim Läutern. Die chemische Wirkung des Sauerstoffgases besteht darin, dass alle oxydirbaren Stoffe aus dem Glase ausgebrannt werden und etwa vorhandene Eisenreste in lichtgelbes Eisensilicat übergeführt werden und nicht als dunkelgrünes Eisensilicat in dem Glase verbleiben. Diese Einflüsse verbessern die Farbe des Glases und machen die Anwendung von Arsenik bei der Schmelze des Spiegelglases unnöthig. Ausserdem verstärkt der unverbrauchte und von dem Glase ausströmende Sauerstoff die Verbrennung der Gase über den Häfen oder der Wanne und bewirkt auf diese Weise eine beträchtliche Steigerung der Temperatur im Ofen (?). — Lewes ist der Meinung, dass das Sauerstoffverfahren bestimmt, in der Glasfabrikation eine ebenso hervorragende Rolle zu spielen, wie das Bessemer-Verfahren in der

1) Americ. Manufact. 1893 S. *620.
2) Sprechsaal 1893 S. 856.
3) Bullet. soc. chim. 9 S. 632.
4) Sprechsaal 1893 S. 554 u. 603.

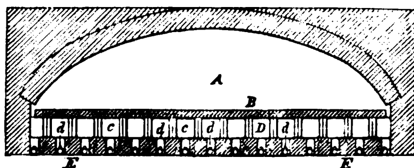
Eisenindustrie. (Die thatsächlichen Wirkungen des Sauerstoffes in der Glasmasse werden durch Pressluft gewiss ebensogut erreicht.)

Das Schmelzen von Glas wird nach H. Lepersonne (D. R. P. Nr. 70 233) dadurch verbessert und verkürzt, dass während des Schmelzens und Frischens im Innern des geschlossenen Schmelzgefässes mittels der Dampfstrahlpumpe eine Druckverminderung erzeugt wird. Hierdurch wird eine vollkommenere und schnellere Entfernung der Gase aus der geschmolzenen Masse ermöglicht.

Zur Herstellung von Tafelglas wird nach J. W. Bonta (D. R. P. Nr. 65 689) die Glastafel zunächst auf der einen Seite gewalzt, dann zwischen zwei Platten gebracht, mit welchen sie gehoben und umgedreht wird. Sodann wird das Ganze gesenkt, die oberste Platte abgehoben und nunmehr auch die andere Seite der Glastafel gewalzt.

Kühlofen für Tafelglas. Um nach J. W. Bonta (D. R. P. Nr. 68 244) eine ungleiche Ausdehnung des Auflegetisches und dadurch ein Verziehen der zu kühlenden Glastafeln zu vermeiden, wird der Auflegetisch von einem Unterbau aus Ziegeln getragen, durch deren Rippen ein Kanalnetz derartig gebildet wird, dass der Tisch an seiner ganzen Unterseite durch Lüftung gleichmässig gekühlt wird. Der im Ofen *A* (Fig. 114) befindliche, aus weichen Ziegelsteinen bestehende Tisch *B* wird von den mit Rippen versehenen Ziegeln *D* getragen, zwischen denen bis zu der Unterseite des Tisches reichende Luftkanäle *c* gelassen sind. Die Ziegel *D* werden von den Grundwänden *E* getragen, welche so weit von einander abstehen, dass durch die Düsen *d* Luft eingeblasen werden kann, wodurch eine gleichmässige Abkühlung des Tisches erzielt wird.

Fig. 114.




Zur Herstellung von Tafelglas wird nach R. S. Pease (D. R. P. Nr. 66 919, 68 317 und 69 091) das Schmelzgut in Schmelztiegeln geschmolzen, das flüssige Glas durch Kippen der Tiegel, ohne sie aus dem Ofen zu entfernen, durch verschliessbare Bodenöffnungen unmittelbar auf den unter dem Ofen stehenden fahrbaren Gusstisch gegossen und sodann mittels einer Walze auf die erforderliche Dicke ausgewalzt. — Oder es werden Glastafeln dadurch hergestellt, dass ein tafelförmiger Taucherkolben durch eine geschmolzene Glasmasse von unten hindurchgeführt wird, wobei er eine nach Bedarf mehr oder minder dicke Glasschicht mit sich nimmt, die in der höchsten Stellung des Kolbens abgelöst wird. Dann bewegt der Kolben sich nach unten und führt hierbei gleichfalls einen Glasüberzug mit sich, welcher in der tiefsten Stellung des Kolbens entfernt wird.

Vorrichtung zum Ausstanzen flacher Glasgegen-

stände aus einer gegossenen Glastafel von P. Sievert (D. R. P. Nr. 67 292).

Glasplatten mit Metallüberzug. Da nach K. Koch (D. R. P. Nr. 65 568) Glasplatten, die auf gewöhnliche Weise mit Metalleinlagen (Drahtgitter) versehen sind, in Folge der verschiedenen Ausdehnung von Glas und Metall sehr leicht zerspringen, so werden die Metalleinlagen mit einer Oel- oder Harzmasse bestrichen und dann erst auf der Glasplatte befestigt, bezw. mit dieser verbunden.

Streckfehler des Tafelglases werden besprochen, desgl. deutsche und rheinische Arbeitsweise des Fensterglases[1]. Bekanntlich wird das Tafelglas auf zwei Arten geblasen oder fertiggestellt, und zwar auf rheinische und deutsche Art. Erstere dürfte wohl die belgische Arbeitsweise genannt werden, denn sie ist von Belgien in die Rheingegend eingeführt worden. Vor etwa 50 Jahren wurde in Deutschland ausschliesslich auf deutsche Art gearbeitet, in den letzten Decennien jedoch ist die rheinische Art nicht allein in Deutschland, sondern auch in Oesterreich-Ungarn, Russland u. s. w. eingeführt worden. Der Hauptunterschied der beiden Bearbeitungsarten des Tafelglases ist folgender: Bei der deutschen, auch böhmischen Art werden die grössten Dimensionen der zu fertigenden Tafel dem Umfange des an der Pfeife geblasenen kürzeren Cylinders entnommen. Bei der rheinischen, auch belgischen und französischen Art ergibt dagegen die Länge der Cylinder oder Walzen die grösseren Dimensionen der Tafel. Die Herstellung der Walzen auf rheinische Art ist, wenn es sich um recht lange Tafeln in $^4/_4$ bis $^8/_4$ Stärke handelt, der deutschen Arbeitsweise vorzuziehen, da die Walzen bedeutend länger geblasen werden, als auf letztere Art. Der auf deutsche Art arbeitende Bläser macht seine Walzen kürzer, bläst sie aber, wenn es sich um lange Blätter oder Streifen handelt, auch bedeutend weiter. Es sollen z. B. Tafeln von 1 Meter Breite und 1,6 Meter Länge geliefert werden. Der deutsche Bläser macht zu diesem Zwecke seine Walze 1,1 Meter hoch und 1,7 Meter im Umfang, der rheinische hingegen schwenkt seine Walze 1,7 bis 1,8 Meter lang und bläst sie nur 1,1 Meter im Umfang. Der Unterschied ist also der, dass eine deutsch gearbeitete Walze die Länge einer Tafel aus dem Umfang hergibt, wohingegen eine rheinische Walze die wirkliche Länge hat, die eine Tafel haben soll. Der rheinische Arbeiter bläst Walzen bis zu 2 Meter Länge und auch darüber, auch in $^6/_4$ und $^8/_4$ Stärke. Auf deutsche Art ist es jedoch selten möglich, längere Blätter oder Streifen wie 1,6 Meter, herzustellen, und kommt das doch vor, so muss es schon ein äusserst geschickter und kräftiger Arbeiter sein, der sich einer solchen Leistung entledigt. Aber auch grosses und starkes Glas nach rheinischer Art kann nur von geschickten und kräftigen Arbeitern verlangt werden.

Zur Umformung gepresster Glashohlgegenstände werden dieselben nach C. Pabst (D. R. P. Nr. 70 588) in noch roth-

1) Sprechsaal 1893 S. 487 u. 1172.

glühendem Zustande an die Pfeife gebracht, die vorne eine gleichfalls hocherhitzte Platte besitzt, welche sich vollkommen dicht an den Glashohlkörper anlegt, so dass derselbe beliebig aufgeblasen werden kann.

Zur Herstellung von Glasflaschen wird nach B. A. Spaul (D. R. P. Nr. 70 888) flüssiges Glas in eine Vorform gebracht, letztere in annähernd wagrechter Lage in Drehung versetzt und gleichzeitig Luft in die vorzuformende Glasmasse eingeblasen. Hierauf wird in einer mit der Vorform verbundenen Fertigform dem in ersterer aufgeblasenen Glase seine endgültige Gestalt gegeben.

Pressform zur Herstellung gläserner Flaschenstöpsel von W. Pr. Bonwick (D. R. P. Nr. 70 018).

Dampfpresse zur Herstellung von Hohlglas nach M. & E. Hirsch (D. R. P. Nr. 70488).

Verfahren zur Herstellung von Hohlglas von R. S. Pease (D. R. P. Nr. 70 761) und H. Hilde (D. R. P. Nr. 69 551) werden beschrieben (vgl. J. 1892. 632).

Herstellung von Flaschenmundstücken nach F. E. W. Himly und C. A. Aldag (D. R. P. Nr. 67 100).

Glaspress- und Blasform von J. A. Widmer (D. R. P. Nr. 66 918).

Herstellung zusammengesetzter Glasglocken nach C. Fischer (D. R. P. Nr. 70 231). — Herstellung von Glaskugeln, Flaschen, Röhren u. dgl. nach R. S. Pease (D. R. P. Nr. 68 590).

Zur Herstellung von Glasröhren wird nach P. Sievert (D. R. P. Nr. 68 601) zunächst in bekannter Weise eine Glastafel auf einer Platte ausgewalzt und sodann auf die noch heisse und plastische Glastafel eine Walze gebracht, deren Durchmesser der lichten Weite des herzustellenden Rohres genau entspricht. Die Längsseiten der Glastafel werden mittels geeigneter Werkzeuge um die Walze geschlagen, so dass sich die parallelen Kanten der Glastafel oben auf der Walze treffen und zusammenschweissen, was durch Bestreichen oder Aufpressen einer passenden Hohlform befördert werden kann. Hierauf wird die Walze zur Erzielung einer überall gleichen Wandstärke mit dem Glasmantel ausgerollt und dieser hierdurch zugleich so geweitet, dass er mit Leichtigkeit abgezogen und in den Kühlofen gebracht werden kann.

Um Glasstangen von beliebiger Länge und Form (rund, eckig, oval u. s. w.) herzustellen, wird nach Sievert (D. R. P. Nr. 70 228) flüssige Glasmasse auf einem Walztisch, der mit parallelen Längsriemen ausgestattet ist, gegossen und über die noch plastische Glasmasse eine gerillte Walze gerollt, derart, dass die scharfen Rinnenränder des Tisches und der Walze genau aufeinander treffen. Die scharfen Rinnenränder trennen bis auf eine sehr dünne Glasschicht die einzelnen Glasstangen von einander, die nach dem Auswalzen in einem Kühlofen gekühlt und dann von einander abgetrennt werden.

Brillantglas. Nach P. Stang (D. R. P. Nr. 68 241) wird eine geeignete Krystallglascomposition mit Silberverbindungen in festem oder gelöstem Zustande zu einem Glase verschmolzen. Mit dieser Masse werden die Glasgegenstände überfangen und sodann mit reducirend wirkenden Gasen behandelt, wodurch das im Glase enthaltene Silber an der Oberfläche der Gegenstände zu metallischem Silber reducirt wird.

Herstellung von marmorirten Gläsern nach C. F. E. Grosse (D. R. P. Nr. 66 196). Nachdem der Bläser die letzte Glaspost an die Pfeife gebracht und die Glasmasse gewolpert hat, werden mittels eines Gebläses oder einer Siebvorrichtung pulverisirte farbige Glasflüsse oder leicht schmelzbare farbige Massen so auf die flüssige oder erweichte Glasmasse aufgebracht und angeschmolzen, dass durch das Glasblasen Gläser entstehen, welche polirten natürlichen Marmor- und Gesteinarten gleichen.

Farbentransparentgläser. Zur Herstellung der feineren Arten [1]) bildet der Arbeiter zuerst aus farbloser Glasmasse ein Külbchen, das er mit einer sattgefärbten Glasschicht, zumeist Weissemail, ganz schwach überzieht. Nach gehöriger Bearbeitung wird aus dem Külbchen ein länglicher, offener Trichter gebildet, wie er bei Trichterüberfang üblich ist, worauf die gewöhnliche Auskühlung im Kühlofen folgt. Den kalten Trichter übernimmt der Glasschleifer, der in die feine Ueberfangschicht ein Muster einschleift, bei besseren Zeichnungen eingravirt. Derart verzierte Trichter kommen zurück in die Hütte, werden am Formstein vorgewärmt und durch Einblasen eines farblosen oder farbig transparenten Külbchens als gewöhnlicher Trichterüberfang gearbeitet, wobei nur bei der nachträglichen Formung und Bearbeitung zu dem gewünschten Gegenstande hauptsächlich darauf zu sehen ist, dass die Musterung beim Einblasen sich gleichmässig vergrössert. Auf diese Art werden Gläser hergestellt, welche, was Schönheit der Muster anbelangt, die schablonenhaften Arbeiten bei Weitem übertreffen, da der rauhe Schliff durch die Behandlung im Feuer wieder glänzend wird und ausserdem eine zarte Schattenabtönung erhält.

Aventuringlas [2]) wird wegen seines glänzenden Aeusseren zu Schmucksteinen für Broschen, Knöpfen u. dgl., hauptsächlich aber als Bestandtheil ornamentaler Mosaik verwendet. Bei Benutzung des Aventuringlases zur Hohlglasfabrikation stösst man auf Schwierigkeiten. Man kann dieses Glas nur als Ueberfang benutzen, wobei jedoch der grösste Theil der metallglänzenden Krystallisation verloren geht, indem sich diese durch die Behandlung im offenen Feuer ausbrennt. In Venedig wird zwar das Aventuringlas auch als Hohlglas, zur Herstellung kleiner Nippsachen vielfach verwerthet, doch wird auch dabei die metallische Structur geringer. Diese kleinen, goldglänzenden Plättchen verlieren, selbst wenn sie bei Verwendung des Aventuringlases als Ueber-

1) Sprechsaal 1893 S. 808.
2) Sprechsaal 1893 S. 928.

fang erhalten bleiben, im Verein mit Krystallglas an Wirkung. Ganz andere Resultate dagegen erreicht man, wenn dem schwachen Aventurinüberfang eine undurchsichtige Glaswand als Unterlage dient; zu diesem Zweck eignet sich das tiefschwarze, sogenannte Hyalithglas am vorzüglichsten. Auf dieser schwarzen Unterlage ist jedes einzelne Kupferplättchen gut zu erkennen und gewinnt an Metallglanz. Es lassen sich auf diese Art Luxusgegenstände, wie Blumenvasen, Jardinieren, Schalen, Körbchen u. dgl. herstellen.

In erster Reihe gebraucht man zwei Glassorten, das schwarze Hyalithglas als Unterlage und ein Krystallglas zum Ueberfang. Diese beiden Gläser werden in zwei neben einander stehenden Häfen abgeschmolzen und müssen gut mit einander übereinstimmen, d. h. zusammenhalten und keine Spannungsunterschiede zeigen. Das Aventuringlas, welches im Handel zu haben ist, wird zu sandgrossen Körnern gestossen. Der erste Arbeiter bildet aus dem Krystallglase ein Külbchen, welches er nochmals mit Krystallglas überzieht und auf der Motze rundet und bearbeitet. Aus diesem Posten formt der Glasmacher auf die bekannte Art einen länglichen offenen Trichter, wie er allgemein beim Trichterüberfang verwendet wird, und dessen Grösse für den herzustellenden Gegenstand berechnet sein muss. Ist der Trichter fertig, so wird er im Arbeitsloche des Glasofens nochmals vorgewärmt und dann wird sofort sein Inneres mit dem gekörnten Aventuringlas tüchtig eingestreut. Am besten verfährt man auf die Art, dass man eine ziemliche Menge Aventurinpulver in den Trichter bringt und diesen langsam dreht, wobei sich die ganze innere Wandung mit einer gleichmässigen Schicht bedeckt, die an den heissen Trichter sofort anschmilzt. Der Ueberschuss des Pulvers wird hierauf in den Behälter ausgeklopft. Unterdessen hat ein zweiter Arbeiter mit der Pfeife eine genügende Menge Hyalithglas aufgenommen, welches mit der Motze bearbeitet und geglättet und sodann in den von der Pfeife abgetrennten und aufgestellten Trichter eingeblasen wird. Dieses Einblasen muss mit besonderer Vorsicht geschehen, damit keine eingeschlossenen Luftblasen gebildet werden. Der Arbeiter bringt den Hyalithglasposten in das Innere des Trichters genau auf die Mitte des Bodens und fängt an, ganz langsam zu blasen, wobei das Glas, immer höher steigend, sich ganz gleichmässig anlegt, ohne Blasen zu bilden, bis der ganze Trichter mit der Glasmasse vereinigt ist. Hierauf wird der mit dem Trichter überfangene Glasposten tüchtig vorgewärmt und auf die übliche Art zu dem gewünschten Gegenstande ausgearbeitet.

Vorrichtung zur Herstellung von Glasperlen von P. Jossand (D. R. P. Nr. 68272) und W. Kaulfuss (D. R. P. Nr. 68988). — Maschine zum Sortiren von Perlen von L. Myers (D. R. P. Nr. 68322).

Zur Herstellung farbiger Zeichnungen auf Spiegeln werden nach L. Lederer (D. R. P. Nr. 68720) die Theile der durch Aetzung oder Gravirung hervorgebrachten Zeichnung, welche bemalt werden sollen, mittels eines Pinsels mit den löslichen Verbindungen des Bleis, Quecksilbers, Arsens, Antimons, Zinns, Wismuths, Kupfers, Cadmiums, Golds, Silbers, Platins, Molybdäns, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinks oder Eisens in dünnen Schichten bestrichen und sodann der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumdampf ausgesetzt. Die hierdurch entstandenen Schwefelverbindungen werden entweder direct mit dem Spiegelbelage versehen oder aber zuvor mit Blattmetall, welches auf die mit einer verdünnten Lösung von Gelatine angefeuchtete Zeichnung aufgepresst wird, bedeckt.

Herstellung von Silberspiegeln nach Capelle & Gaetschenberger (D. R. P. Nr. 68 782). Bei dem gewöhnlichen Belegeverfahren ungeschliffener Gläser in Kästen wird sehr viel Silberlösung verbraucht. Diesem Uebelstande soll dadurch abgeholfen werden, dass die Glasscheibe *F* (Fig. 115) auf einen ebenen Tisch *A* aufgelegt und sodann durch ein Gewicht *D*, welches sich an einem drehbaren Arm *C* befindet, derartig auf den Tisch aufgedrückt wird, dass sie eine genügend horizontale Fläche bildet. Auf diese wird die Silberlösung einfach aufgegossen.

Glasverzierung. Nach C. G. Häbler (D. R. P. Nr. 66 213) werden die zu verzierenden Stellen zunächst mattirt und lackirt; auf dieselben wird sodann eine feinkörnige Krystallmasse, das sogenannte cristal ciselé, gestreut und im Muffelfeuer eingebrannt.

Sandstrahlgebläse von J. E. Mathewson (D. R. P. Nr. 65 792 u. 68 242), — J. Tahdt (D. R. P. Nr. 66 840).

Schneiden von Glasröhren auf elektrischem Wege nach L. Havaux (D. R. P. Nr. 68 740). Die ringförmige Scheibe *L* (Fig. 116) aus Neusilber oder einem anderen Metall von hohem Widerstande

Fig. 115.

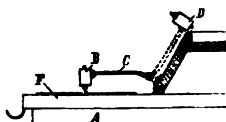
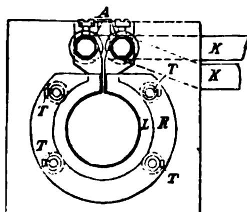



Fig. 116.




ist zwischen zwei nicht leitenden, feuerbeständigen Ringplatten *R* festgespannt. Dieselbe wird in verschiedenen Höhelagen an Trägern *T* gehalten und ist dabei mittels der Ansätze *A* und der Kabel *K* an eine starke elektrische Stromquelle angeschlossen, durch welche die Ringscheibe *L* ins Glühen versetzt werden kann.

## *Thonwaaren.*

Geschichte. In Trier wurde bei den Nachgrabungen nach der altrömischen Stadtmauer an der Mosel eine vollständige römische Töpferei entdeckt. Man hat bis jetzt zehn vollständige Oefen mit je vier Feuerungen freigelegt. Die Oefen sind zum Theil noch mit Krügen, Näpfen und Schalen vollständig angefüllt, zum Theil enthalten sie zahlreiche Hälse und Böden von Krügen und Schalen, Bronzewerkzeuge und Bronzemünzen. Der Boden um die Oefen ist mit Estrich belegt. Ein grosser kellerartiger Raum enthält eine weissliche Masse, die jedenfalls zur Anfertigung von Töpferwaaren diente.

Die chemische und mechanische Untersuchung der Thone und die Deutung der erhaltenen Resultate bespricht H. Seger[1]). Ausser der bekannten chemischen Analyse ist die mechanische Untersuchung wichtig. Der im Thone vorhandene Quarz wirkt nur dann stark verflüssigend auf den Thon ein, wenn er in so feiner Vertheilung darin vorkommt, dass er nicht ausschlämmbar ist und leicht mit dem Thone in eine chemische Verbindung eintreten kann. Ist er jedoch in gröberen Körnern darin vorhanden, so wird er nur oberflächlich eine chemische Verbindung mit der Thonsubstanz eingehen. Ob nun grobe Quarzkörner im Thone vorhanden sind, wird man immer durch einen Schlämmprocess ermitteln müssen. Zu dem Zwecke werden 250 Grm. getrockneter Thon in Wasser aufgeweicht und durch ein feines Drahtgazesieb von 5000 Maschen auf den Quadratcentim. hindurchgeschlagen und durch Rühren mit einem weichen Pinsel und Zufliessenlassen von Wasser, so lange bis dieses klar durch das Sieb hindurchläuft, dafür gesorgt, dass alle Thonsubstanz wirklich abgeschlämmt wird. Das auf dem Siebe Zurückbleibende wird darauf in einer Schale gesammelt, getrocknet und gewogen. Eine Sonderung des Sandes kann dann noch durch gröbere Siebe, oder einen Schlämmapparat geschehen, um die Körnung des im Thone vorhandenen Sandes festzustellen. Der in der Thonsubstanz dann noch vorhandene Sand kann als so fein angesehen werden, dass er leicht in eine chemische Verbindung mit demselben übergehen kann. Um nun aber die Menge desselben festzustellen und einen Gehalt des Thones an feldspathigen Gesteinsmassen zu finden, bedient man sich der sog. rationellen Analyse des Thones. Dazu werden 5 Grm. der bereits durch

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 261; der um die Thonindustrie sehr verdiente Verf. ist inzwischen verstorben.

Siebung von den groben Quarzstücken befreiten Thone in einer Platinschale zunächst mit etwa 100 bis 200 Kubikcentim. Wasser aufgeweicht und so lange gekocht, bis sie sich zu einem zarten Schlamme vertheilt haben, darauf werden nach dem Erkalten 50 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure zugegeben und nun auf freiem Feuer mit aufgelegtem Uhrglase so lange gekocht, bis die Schwefelsäure anfängt zu verdampfen, also stark raucht; alsdann ist die Thonsubstanz zersetzt. Um die ausgeschiedene Kieselsäure wegzuschaffen, wird zunächst die grösste Menge der schwefelsauren Thonerde durch Auswaschen beseitigt, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um das Kieselsäurehydrat in Lösung zu bringen. Sobald filtrirt ist, kocht man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Nach dem klaren Abgiessen derselben erhitzt man den Rückstand nochmals mit Natronlauge, entfernt diese wieder, um nun denselben abermals mit Salzsäure zu behandeln. Der auf dem Filter bleibende Rückstand von Quarz und Feldspath wird geglüht und gewogen. Um nun den letzten zu bestimmen, wird der Rückstand mit Flusssäure und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt; beim Belassen des Gemenges auf dem Wasserbade verdampft die Kieselsäure als Kieselfluorgas, während die Thonerde als schwefelsaure Thonerde zurückbleibt. Dieselbe wird nun durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Ammoniak bestimmt. 1 Th. Thonerde entspricht 5,41 Th. Feldspath; es ist also aus dem Thonerdegehalt des Rückstandes leicht die Menge des vorhandenen Feldspathes zu berechnen. — Aus dieser Bestimmung der Einzelbestandtheile lässt sich aber noch kein sicherer Schluss auf die Feuerfestigkeit ziehen. Diese wird vielmehr im Deville'schen Ofen direct bestimmt. Der Ofen ist mit Magnesit oder in letzter Zeit mit Chromit ausgestampft. Die Beheizung des Ofens geschieht mit Retortenkohle unter Einblasen von gepresster Luft. Die kleinen Versuchstiegel sind ebenfalls aus Magnesit oder Chromit hergestellt. Um die Einwirkung des basischen Materials auf die kieselsäurehaltigen Thone zu vermeiden, werden die Tiegelchen innen mit einer Schicht von reiner, bis zur Sinterung gebrannten und feingemahlenen Thonerde überzogen. Früher verwandte man für diese Prüfungen ausschliesslich Thontiegel von dem besten feuerfesten Thone. Dieselben schmolzen aber, wenn man recht hohe Temperaturen anwenden muss, immer zusammen. Wenn man aber die viel feuerfesteren basischen Materialien verwendet, kann man, ohne eine Zusammenschmelzung der Tiegel befürchten zu müssen, die Brennversuche ausführen. Die Stellung der Thone in Bezug auf ihre Feuerfestigkeit ist aber nicht allein abhängig von dem Verhältnisse der Thonerde und Kieselsäure, welche darin enthalten ist, sondern hauptsächlich auch von der Menge der darin enthaltenen Flussmittel, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron, welche eine Wirkung auf den Bestand der Masse bei hohen Temperaturen ausüben; diese Frage ist aber noch nicht unzweideutig geklärt. Richters nimmt an, dass die verschiedenen Flussmittel in dem Verhältniss ihrer Aequivalentzahlen verflüssigend auf das Gemenge von Thonerde und Kieselsäure

einwirken, dass also als energischstes Flussmittel die Magnesia mit der Aequivalentzahl 40 einwirkt, dann folgt Kalk mit 56, Natron mit 62, Kali mit 94, Eisenoxyd mit der Zahl 160; es ist dies aber noch nicht festgestellt worden und will es scheinen, als ob gerade das Eisenoxyd die stärkste verflüssigende Wirkung auf die Thone ausübt. Die Kieselsäure muss aber so fein zertheilt sein, dass sie auch wirklich eine chemische Verbindung eingehen kann; ist dieselbe dagegen in groben Stückchen im Thone vorhanden, so trägt sie entschieden dazu bei, eine grössere Standbarkeit der Thone im Feuer herbeizuführen. — Es ist aber nicht allein der Widerstand, welchen ein Thon hohen Temperaturen entgegensetzt, von Bedeutung für die Verwendbarkeit desselben in der Industrie, sondern in den meisten Fällen der Widerstand, welchen derselbe chemischen Einflüssen entgegensetzt. Dass diesen gerade die am feuerfestesten Thone aufweisen, ist durchaus nicht nöthig und man sieht deshalb vielfach, dass höher feuerfeste Steine weniger lange Widerstand leisten, als viel tiefer stehende Thone. Was man für ein Material zu nehmen haben wird in den einzelnen Fällen, das wird meist Sache der praktischen Erfahrung sein, weil man vielfach den Einfluss der dabei in Wirkung tretenden Stoffe wissenschaftlich gar nicht wird feststellen können. Sicher ist dies nicht möglich bei der Beurtheilung der Einwirkung, welche die Schlacken der Feuerungen auf den Thon ausüben werden. Im Allgemeinen kann man nur das darüber sagen, dass bei basischen Schlacken keine kieselsäurereichen, sondern vielmehr gleichfalls basische Steine verwendet werden dürfen und umgekehrt bei sehr kieselsauren Schlacken auch nur kieselsäurereiche Steine, will man nicht eine zu schnelle Zerstörung derselben herbeiführen. Aber vielfach wird man auch bei demselben Bauwerk verschiedene Steine anwenden müssen. Ist beispielsweise die Natur des zu brennenden Stoffes eine basische, so wird man auch ein basenreiches Bett, worauf dies liegt, wählen müssen, während für die Gewölbe, der Natur der Flugasche nach, ein saures Material angebracht ist. — Nicht nur die Natur der auf das Mauerwerk eines Ofens einwirkenden Stoffe ist für die Haltbarkeit maassgebend, sondern der Zustand des Mauerwerks übt eine bedeutende Rolle in Bezug auf die Haltbarkeit aus. Namentlich ist die Festigkeit, bis zu welcher das Material vorher gebrannt ist und die Dichtigkeit des feuerfesten Materials von grossem Einflusse. Man wird im Allgemeinen sagen können, dass, je härter ein Material vorher gebrannt worden ist, desto länger wird es den chemischen Einflüssen der Ofenbeschickung Widerstand leisten können. Wir wissen beispielsweise aus der Glasindustrie, dass hier verhältnissmässig niedrig stehende Thone den chemischen Einflüssen, welche die Glasmasse darauf ausübt, viel länger einen Widerstand entgegensetzen, als die sehr feuerfesten Kaoline es thun. Aber erstere werden leicht dicht und steingutartig und dieser Umstand trägt zum Schutze derselben bei, während die Kaoline lange porös bleiben und der Glasmasse das Eindringen ins Innere der Scharmottekörper gestatten und diese dadurch schnell zerstört werden.

**Backsteine mit hohem Kalkgehalt.** Nach E. Hartig[1]) wurde Plänermergel folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 34,53 |
| Thonerde | 1,68 |
| Eisenoxyd | 0,77 |
| Kalk | 34,36 |
| Magnesia | 0,43 |
| Kohlensäure | 26,12 |
| Wasser | 1,94 |

mit $^1/_6$ seines Gewichtes Lehm vermengt, zu Steinen geformt und gebrannt. Die erhaltenen Steine zeichneten sich durch grosse Festigkeit aus.

**Zusammensetzung steinzeugartig gesinterter glasirter Ziegelsteine.** H. Hecht[2]) verwandte die Thone von Nudersdorf bei Wittenberge (I), Hainstädt bei Hanau (II) und den Bornholmer Röhrenthon (III); bei 120° getrocknet, enthalten dieselben:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Thonsubstanz | 71,48 | 83,77 | 66,09 |
| Quarz | 21,18 | 13,99 | 31.93 |
| Feldspath | 7,34 | 2,24 | 1.98 |

Als Magerungsmittel dienten Hohenbockaer Glassand und norwegischer Feldspath. Zu Mischungen 1 bis 3 diente Thon von Nudersdorf (I), zu 4 bis 6 der von Hainstädt (II) und zu 7 bis 9 der von Bornholm (III):

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thon | 70 | 50 | 50 | 60 | 100 | 50 | 60 | 100 | 50 |
| Sand | 20 | 50 | 40 | 35 | — | 40 | 33 | — | 40 |
| Feldspath | 10 | — | 10 | 5 | — | 10 | 7 | — | 10 |

entsprechend

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thonsubstanz | 50,04 | 35,74 | 35,74 | 50,26 | 83,77 | 41,89 | 39,66 | 66,09 | 33,04 |
| Quarz | 34.83 | 60,59 | 50,59 | 43,39 | 13,99 | 46,99 | 52,16 | 31.93 | 55,97 |
| Feldspath | 15,13 | 3,67 | 13,67 | 6,35 | 2,24 | 11,12 | 8,18 | 1,98 | 10,99 |

Die einzelnen Stoffe wurden lufttrocken abgewogen, in einer grösseren Reibschale trocken gemischt, dann mit Wasser zu einem Brei angerührt und durch ein Sieb von 100 Maschen auf 1 Quadratcentim. gepinselt. Hohenbockaer Sand und Feldspath wurden in fein gemahlenem Zustand zugesetzt. Je nach dem grösseren oder geringeren Eisengehalt brennen sich die zu kleinen Steinchen von 6 : 3 : 0,8 Centim. geformten Mischungen bei Silberschmelzhitze, d. h. Kegel 09 der Seger'schen Reihe (etwa 960°) röthlich orange bis gelb. Sie sind bei diesem Hitzegrad noch stark saugend und fangen bei Kegel 1, d. h. etwa 1140°, an, sich zu verdichten. Beim Schmelzpunkt von Kegel 7, etwa 1250°, sind sie porzellanartig dicht; nur die Steine 2, 4 und 6 erwiesen sich noch nicht

1) Civilingen. 1893 S. 321.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 1030.

vollständig versintert. Die lineare Schwindung beträgt vom knetbaren Zustand bis zur Versinterung bei Kegel 7 für:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 13,4 | 9,6 | 14 | 9,5 | 16,7 | 10,5 | 8,7 | 10,7 | 9,5 Proc. |

Bis auf die Steine Nr. 5, die sich in Folge der starken Schwindung werfen, sind alle Massen in den zulässigen Grenzen geschwunden und dürften für grössere Formate technisch brauchbar sein. Das Brennen geschah in einem Rundofen mit überschlagender Flamme, wie er an der Versuchsanstalt zum Brennen von Weichporzellan und Steingut in Betrieb ist; bis Silberschmelzhitze wurde reducirend, d. h. mit Rauch, von da ab oxydirend, also ohne Rauch gebrannt. Der Brennprocess währte im Durchschnitt 26 Stunden. Die Massen 1 bis 3 brennen sich mit kirschrothbrauner Farbe, die Massen 4 bis 6 hell ledergelb, die Mischungen 7 bis 9 hellgrau. — Als Glasuren wurden Porzellanglasuren von folgender Zusammensetzung verwendet:

1. Farblose Glasur, entsprechend der Formel: $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\,Al_2O_3 + 4\,SiO_2$,
bestehend aus: 167,1 Th. Norweg. Feldspath,
70,0 „ Marmor,
51,8 „ Zettlitzer Kaolin,
108,0 „ Hohenbockaer Sand.

2. Dunkelbraune Eisenglasur mit 5 Proc. $Fe_2O_3$, entsprechend der Formel: $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}0{,}34\,Al_2O_3\\0{,}16\,Fe_2O_3\end{matrix}\right. + 4\,SiO_2$,
bestehend aus: 167,1 Th. Norweg. Feldspath,
70,0 „ Marmor,
25,6 „ Eisenoxyd,
10,4 „ Zettlitzer Kaolin,
112,8 „ Hohenbockaer Sand.

3. Dunkelblaue Kobaltglasur mit 3 Proc. CoO, entsprechend der Formel: $\left.\begin{matrix}0{,}30\,K_2O\\0{,}55\,CaO\\0{,}15\,CoO\end{matrix}\right\}0{,}5\,Al_2O_3 + 4\,SiO_2$,
bestehend aus: 167,1 Th. Feldspath,
55,0 „ Marmor,
11,3 „ Kobaltoxydul,
51,8 „ Zettlitzer Kaolin,
108,0 „ Hohenbockaer Sand.

4. Dunkelgrüne Chromglasur mit 1 Proc. $Cr_2O_3$, entsprechend der Formel: $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}0{,}475\,Al_2O_3\\0{,}025\,Cr_2O_3\end{matrix}\right. + 4\,SiO_2$,
bestehend aus: 167,1 Th. Feldspath,
70,0 „ Marmor,
45,4 „ Zettlitzer Kaolin,
3,8 „ Chromoxyd,
111,0 „ Hohenbockaer Sand.

5. Dunkelrothe Pinkglasur mit 10 Proc. Pink nach Prössel,
bestehend aus: 42,10 Th. Feldspath,
17,64 „ Marmor,
13,05 „ Zettlitzer Kaolin,
27,21 „ Sand,
10,00 „ Pink nach Prössel.

Die Glasuren wurden hergestellt durch einstündiges Zusammenmahlen der einzeln feingemahlenen, trocken verwogenen Rohstoffe auf der Nassmühle. Zum Glasiren wurden die bei Silberschmelzhitze gebrannten Steinchen benutzt. Will man aus wirthschaftlichen Rücksichten die ungebrannten Steine in lederhartem Zustand glasiren, so muss man, um die Schwindung der Glasuren zu vermindern, anstatt des rohen Zettlitzer Kaolins eine entsprechende Menge gebrannten Kaolin zum Versatz nehmen, nämlich anstatt 259 Th. rohen, 223 Th. gebrannten Kaolin. Bei Anwendung obiger Porzellanglasuren kann die glasirte Fläche in wagerechter oder senkrechter Lage gebrannt werden; die Glasuren besitzen eine gewisse Zähflüssigkeit, in Folge deren sie auch von senkrecht stehenden Flächen nicht ablaufen. Nach dem Brennen bis zum Schmelzpunkt von Kegel 7 zeigten die glasirten Steine bei völliger Sinterung des Scherbens eine lebhaft glänzende Glasurschicht von leuchtender Farbe. Wie zu erwarten, halten die Glasuren nicht auf allen Massen. Die Pinkglasur wird am leichtesten haarrissig in Folge ihrer etwas abweichenden Zusammensetzung und grösseren Schwerflüssigkeit gegenüber den anderen Glasuren; sie ist am thonerdeärmsten und hält nur auf den Massen 3, 7 und 9, während die übrigen Glasuren auf den Massen 1, 3, 6, 7 und 9 halten. Daraus geht hervor, dass die Glasuren bei einem zu geringen Feldspathgehalt der Massen einerseits, und bei einem zu hohen Thonsubstanzgehalt der Massen andererseits haarrissig werden. Lässt man in den Massen 3, 6 und 9 die Feldspathmenge auf Kosten der Thonsubstanzmenge wachsen und stellt die Mischungen

| 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|
| 45 Thon von Nudersdorf | 40 Thon von Hainstädt | 45 Thon von Bornholm |
| 40 Sand | 40 Sand | 40 Sand |
| 15 Feldspath | 20 Feldspath | 15 Feldspath |

entsprechend

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32,17 Proc. | 33,51 Proc. | 29,74 Proc. | Thonsubstanz |
| 49,53 „ | 45,59 „ | 54,37 „ | Quarz |
| 18,30 „ | 20,90 „ | 15,89 „ | Feldspath |

her, so halten die obigen Glasuren beim Schmelzpunkt von Kegel 7 ausnahmslos. Der höhere Feldspathgehalt der Massen befördert also die Haltbarkeit der Glasuren. — Um festzustellen, ob die Korngrösse der Magerungsmittel von wesentlichem Einfluss auf die Haltbarkeit der Glasuren sei, wurde der Hohenbockaer Sand und der Feldspath einmal als grobkörniger Streusand, ein anderes Mal als mehlfeines Pulver zugesetzt. Die mit den grobkörnigen Materialien hergestellten Mischungen wurden, wenn auch nicht zu Anfang, doch aber nach einigen Wochen haarrissig. Die groben Quarz- und Feldspathkörner werden bei dem obwaltenden Hitzegrade von den sie umgebenden Thontheilchen wenig oder gar nicht zur Theilnahme an der Silicatbildung veranlasst; sie bleiben mehr oder weniger unaufgeschlossen als Quarz bezw. Feldspath in dem sie umschliessenden Thonsilicat eingebettet. Eine chemische Reaction findet beim Brennen der Massen erst statt, sobald die Quarz- und Feldspath-

körner eine gewisse Feinheit besitzen; in Folge dessen wird die beabsichtigte Wirkung in Bezug auf das haarrissefreie Halten der Glasuren erst erreicht, sobald Sand und Feldspath fein genug gemahlen zugesetzt werden. — Die lineare Schwindung der Massen ist bei Anwendung feingemahlener Magerungsmittel erheblich grösser; den lederharten Zustand gleich 100 gesetzt, beträgt die Schwindung der Mischungen a) mit feingemahlenem bezw. b) mit grobkörnigem Quarz und Feldspath im Mittel aus drei Proben:

| | für Nr. 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|
| mit feingemahlenem Quarz und Feldspath | 13,3 | 12,0 | 9,0 Proc. |
| mit streusandgrobem Quarz und Feldspath | 8,0 | 7,2 | 6,0 „ |

Die mit feingemahlenen Mineralien versetzten Massen haben selbstredend ein besseres Aussehen, die Farbe ist zarter und der Bruch gleichmässiger. Die Mischung Nr. 10 brennt sich mit rothbrauner, Nr. 11 und 12 mit ledergelber Farbe. — Das Verhalten der besprochenen Massen beweist, dass man durch Zusatz von Quarzsand und Feldspath zu schwerflüssigen, kalkarmen Ziegelthonen steinzeugartig gesinterte Fabrikate herstellen kann, welche Porzellanglasuren haarrissefrei tragen. Da indessen durch Zusatz von reinem Quarz und reinem Feldspath, welche, abgesehen von ihrem grösseren Werth an sich, durch die erforderliche maschinelle Vorbereitung des Zerkleinerns noch erhebliche Kosten verursachen, ein derartiges, für Verblender in Aussicht genommenes Fabrikat nicht unwesentlich vertheuert würde, so schien ein Versuch, wie weit der Feldspath durch minderwerthige Schlämmkreide ersetzt werden könne, angezeigt. Es wurden zunächst in den Massen 10, 11 und 12 5 Th. Feldspath durch 5 Th. Schlämmkreide ersetzt; die entsprechenden Mischungen 13, 14 und 15 enthalten:

| 13 | 14 | 15 |
|---|---|---|
| 45 Thon von Nudersdorf | 40 Thon von Hainstädt | 45 Thon von Bornholm |
| 40 Sand | 40 Sand | 40 Sand |
| 10 Feldspath | 15 Feldspath | 10 Feldspath |
| 5 Schlämmkreide | 5 Schlämmkreide | 5 Schlämmkreide. |

Daraus berechnet sich ein Gehalt der Massen an:

| 13 | 14 | 15 | |
|---|---|---|---|
| 32,17 Proc. | 33,51 Proc. | 29,74 Proc. | Thonsubstanz, |
| 49,53 „ | 45,59 „ | 54,37 „ | Quarz, |
| 13,30 „ | 15,90 „ | 10,89 „ | Feldspath, |
| 5,00 „ | 5,00 „ | 5,00 „ | Kohlensaurer Kalk. |

Der Sand von Hohenbocka und der Feldspath wurden einmal als streusandgrobes, ein zweites Mal als mehlfeines Pulver zugesetzt. Die bei Silberschmelzhitze verglühten Steinchen wurden mit den Glasuren 1 bis 5 glasirt und beim Schmelzpunkt von Kegel 7 gebrannt; sie sintern allmählich, ohne wie die kalkhaltigen Ziegelthone plötzlich leichtflüssige Schlacken zu bilden. Die Glasuren hielten anfangs sowohl auf den mit grobkörnigen wie auf den mit feinkörnigen Magerungsmitteln versetzten

Steinchen; nach einiger Zeit wurden die ersteren haarrissig, die letzteren blieben haarrissefrei. Die mit mehlfeinen Mineralien versetzten Massen sind etwas leichtflüssiger und beim Schmelzpunkt von Kegel 7 stark verdichtet, zum Theil wenig aufgetrieben. Die mit grobkörnigem Sand und Feldspath versetzten Proben sind nicht aufgetrieben; im allgemeinen scheinen diese Mischungen die zulässigste Leichtflüssigkeit derartiger Fabrikate zu erreichen. Die Schwindung der Massen entspricht a) bei Verwendung feinkörniger Magerungsmittel bezw. b) bei Zusatz grobkörniger Mineralien folgenden Werthen:

| | für Nr. 13 | 14 | 15 |
|---|---|---|---|
| a) mit feingemahlenem . . . . . . . . . | aufgetrieben | 11,0 Proc. | 7,7 Proc. |
| b) mit streusandgrobem Quarz und Feldspath | 10,3 Proc. | 8,0 „ | 6,5 „ |

Nachtheilige Erscheinungen, besonders in Bezug auf zu schnell verlaufende Sinterung, hatte der Zusatz von kohlensaurem Kalk nicht hervorgerufen. Anstatt reinen Quarzsandes und norwegischen Feldspaths wurde nun bei der Herstellung der folgenden Mischungen den obigen Thonen ein thonsubstanz- und feldspathreicher Sand und an Stelle von Schlämmkreide ein in mässiger Hitze gelbbrennender, mergelhaltiger Ziegelthon in geeigneten Verhältnissen zugesetzt. Diese haben folgende Zusammensetzung:

Blauer Ziegelthon der Dampfziegelei Neuhof bei Stralsund.

| | | |
|---|---|---|
| 61,42 | Proc. | $SiO_2$ |
| 10,31 | „ | $Al_2O_3$ |
| 3,68 | „ | $Fe_2O_3$ |
| 9,17 | „ | CaO |
| Spur | | MgO |
| 4,67 | „ | $Na_2O$ |
| 10,64 | „ | Glühverlust. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rationelle Analyse: | 28,28 | Proc. | Thonsubstanz, |
| | 36,20 | „ | Quarz, |
| | 16,01 | „ | Feldspath, |
| | 19,51 | „ | Kohlensaurer Kalk. |

Sand von Fürstenwalde:

| | | |
|---|---|---|
| 29,16 | Proc. | Thonsubstanz, |
| 46.90 | „ | Quarz, |
| 23,94 | „ | Feldspath, |
| — | | Kohlensaurer Kalk. |

Beim Schmelzpunkt von Kegel 10 ist der Ziegelthon zu einer kastanienbraunen Schlacke geschmolzen; der Sand, ohne zu schmelzen, leicht zusammengebacken. Die Brennfarbe des letzteren bei diesem Hitzegrad ist weisslich grau; die Masse des Sandes ist mit bräunlichen, von Eisenverbindungen herrührenden Flecken nicht erheblich durchsetzt. Unter Beibehaltung desselben Gehaltes der Massen an kohlensaurem Kalk und geringer Zunahme des Thonsubstanz- und Feldspathgehaltes auf Kosten des Quarzgehaltes wurden (entsprechend den Massen 13, 14 und 15) folgende Mischungen hergestellt:

| 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|
| 25 Thon von Nudersdorf | 20 Thon von Hainstädt | 25 Thon von Bornholm |
| 50 Sand | 55 Sand | 50 Sand |
| 25 Ziegelthon | 25 Ziegelthon | 25 Ziegelthon |

entsprechend:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 39,52 Proc. | 39,86 Proc. | 38,17 Proc. | Thonsubstanz, |
| 37,79 „ | 37,64 „ | 40,48 „ | Quarz, |
| 17,81 „ | 17,62 „ | 16,47 „ | Feldspath, |
| 4,88 „ | 4,88 „ | 4,88 „ | Kohlensaurer Kalk. |

Der Fürstenwalder Sand wurde als halbfein gemahlenes Pulver zugesetzt. Die aus den Massen geformten Steinchen sind plastischer als die aus den Massen 13, 14 und 15; sintern wie diese allmählich und werden bei Kegel 7 steinzeugartig dicht. Die Pinkglasur, zwischen den Kegeln 7 und 8 auf den Steinchen aufgebrannt, wird nicht haarrissig, ebenso wenig die anderen Glasuren. Die lineare Schwindung der Steinchen, den knetbaren Zustand = 100 gesetzt, beträgt bis zum Schmelzpunkt von Kegel 7 für:

| Nr. 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|
| 11 Proc. | 9,3 Proc. | 8 Proc. |

Die Steine sind etwas schwerer schmelzbar als die entsprechenden aus den Massen 13, 14 und 15 hergestellten Proben. Die Massen selbst haben den mit Hülfe von gemahlenem Quarzsand und Feldspath hergestellten Mischungen gegenüber den Vorzug grösserer Wohlfeilheit, da das Kollern und länger anhaltende Mahlen von 60 Proc. Rohmaterialien in Wegfall kommt, und da an Stelle von reinem Quarz und Feldspath billigere Naturprodukte treten: gewöhnlicher Ziegelthon und Glassand, wie er zur Herstellung grünlich-weisser Flaschen verwendet wird. Da der geschlämmte Ziegelthon 36 Proc. Sand in feiner Vertheilung enthält, ist es nicht unbedingt erforderlich, den Fürstenwalder Sand bis zu völliger Mehlfeinheit zu mahlen; der letztere ist zudem leichter schmelzbar als der Hohenbockaer Sand und nimmt schon als Pulver von mittlerer Korngrösse an der beim Brennen erfolgenden Silicatbildung der Masse Theil. Derartig zusammengesetzte Massen sind also in grösserem Maassstabe t e c h n i s c h leichter und ohne erheblichen Kostenaufwand herzustellen. Um die gewonnenen Resultate an einer grösseren Auswahl von Thonen zu erproben, wurden die Thone von Belgern, Gross-Almerode (fett und mager), Mühlheim, Vallendar, Ebernhahn und Löthain verwendet; die proc. Zusammensetzung derselben ist:

| | 19 Belgern | 20 Gr. Almerode (fett) | 21 Gr. Almerode (mager) | 22 Mühlheim | 23 Vallendar | 24 Ebernhahn | 25 Löthain |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thonsubstanz | 81,01 | 89,06 | 46,57 | 97,97 | 93,41 | 76,75 | 73,30 |
| Quarz . . | 17,75 | 8,79 | 50,90 | 2,03 | 5,84 | 22,22 | 25,43 |
| Feldspath . | 1,24 | 2,15 | 2,53 | | 0,75 | 1,03 | 1,27 |

Die Mischungen mit halbfein gemahlenem Sand von Fürstenwalde und Ziegelthon von Neuhof enthielten:

| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thon . . . | 25 | 20 | 35 | 15 | 15 | 25 | 25 |
| Sand . . . | 50 | 55 | 40 | 60 | 60 | 50 | 50 |
| Ziegelthon . | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| entsprechend | | | | | | | |
| Thonsubstanz | 41,90 | 40,92 | 35,03 | 39,26 | 38,58 | 40,84 | 39,98 |
| Quarz . . . | 36,94 | 36,60 | 45,53 | 37,49 | 38,06 | 38,05 | 38,86 |
| Feldspath . | 16,28 | 17,60 | 14,56 | 18,37 | 18,48 | 16,23 | 16,28 |
| Kohlens. Kalk | 4,88 | 4,88 | 4,88 | 4,88 | 4,88 | 4,88 | 4,88 |

Die Massen sind ziemlich plastisch und die aus ihnen geformten Steinchen nach dem Trocknen hart und wenig zerreiblich. Nach dem Verglühen bei Silberschmelzhitze glasirt und zwischen den Schmelzpunkten der Kegel 7 und 8 gebrannt, sind sie steinzeugartig dicht, sehr hart und von gelbgrauer Farbe. Die Schwindung der Proben beträgt, den knetbaren Zustand = 100 gesetzt, im Durchschnitt aus drei Versuchen:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| für Masse | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| | 9,5 | 9,0 | 5,3 | 9,5 | 8,7 | 7,7 | 9,4 Proc. |

Die Grösse der Schwindung steht zur Bildsamkeit der Massen annähernd in directem Verhältniss. Die Glasuren 1 bis 5 halten haarrissefrei (einschliesslich der Pinkglasur) auf den Scherben und zeigen einen schönen Spiegel; die bei den Massen 16, 17 und 18 gemachten Erfahrungen bestätigen sich also unter Anwendung dieser Thone in zufriedenstellender Weise. — Aendert man die Zusammensetzung der Massen 16 bis 25 dahin ab, dass man den Quarz- und Feldspathgehalt derselben auf Kosten des Thonsubstanzgehaltes durch weiteren Zusatz von Fürstenwalder Sand um ungefähr 10 Proc. wachsen lässt, so werden die Steine, abgesehen von zu grosser Einbusse an Bildsamkeit, bei Verwendung obiger Rohstoffe erheblich leichtflüssiger. Es ist nämlich zu berücksichtigen, dass die verwendeten Rohstoffe durch Alkalien und Eisenoxyd verunreinigt sind; von dem in obiger Uebersicht angegebenen Thonsubstanzgehalt sind durchgehends ungefähr 3 Proc. Verunreinigungen, von Eisenoxyd, Alkalien u. s. w. herrührend, in Abzug zu bringen. In Folge dessen würde es schwer sein, den zum Glattbrennen obiger Glasuren erforderlichen Hitzegrad und zugleich das haarrissefreie Halten der Glasuren zu erreichen, wenn man den Thonsubstanzgehalt wesentlich verminderte. — Vergleicht man die Zusammensetzung der Massen 16 bis 25 mit derjenigen der kalkfreien Massen 10 bis 12, so findet man in den letzteren eine dem fehlenden kohlensauren Kalk entsprechend grössere Menge Feldspath. Zugleich sind die Mischungen 10 bis 12 etwas quarzreicher und thonsubstanzärmer; die Glasuren halten bei 15 bis 20 Proc. Feldspathgehalt bei ihnen bis zu einem Thonsubstanzgehalt von 40 Proc. (ohne Berücksichtigung der in derselben enthaltenen Verunreinigungen), eine Wahrnehmung, welche mit dem Verhalten der kalkhaltigen Massen 16 bis 25 im Einklang steht. Die Herstellung der Massen und Glasuren, wenn sie auch mit Sorgfalt überwacht werden

muss, bietet keine technischen Schwierigkeiten, ebensowenig das Aufbrennen der Glasuren. Unter den Umständen können diese anstatt auf verglühter Waare auch auf lederharten, ungebrannten Stücken aufgetragen werden. Selbstverständlich wird man mit empirisch hergestellten Mischungen der einzelnen Rohstoffe nicht zum Ziel kommen; es ist vielmehr erforderlich, die für die betreffenden Stoffe geeigneten Mischungsverhältnisse auf Grund einer rationellen Analyse, d. h. nach Ermittelung des Gehaltes an Thonsubstanz, Quarz, Feldspath und kohlensaurem Kalk zu erproben.

Schieferschwarze Glasur auf leicht schmelzbare Thone. Nach Seger und Mäckler[1]) bestehen diese Glasuren, welche durch Aufbringen eines Eisenockers auf die Thone bewirkt werden, aus einem Eisenoxydulsilicat. Die leichtflüssigsten Eisenoxydulsilicate sind diejenigen, welche auf 1 Aeq. Eisenoxydul 2 Aeq. Kieselsäure enthalten. Sind noch thonerdehaltige Verbindungen darin enthalten, so wird die Glasur schwerer schmelzbar. Man wird also möglichst dies angegebene Verhältniss von Eisenoxydul und Kieselsäure einzuhalten suchen. Derartige Glasuren oder Mischungen von Ocker und etwa geringen Mengen Braunstein und Sand schmelzen aber ziemlich schwierig; die angegebene leichtflüssigste Mischung etwa bei Kegel Nr. 3 (etwa 1200°), vielfach aber viel höher. Man wird deshalb diese Glasuren nur verwenden können, wo man Thone zur Verfügung hat, die sehr viel Hitze vertragen können oder zum Garbrennen gebrauchen. Solche Thone sind die Braunkohlenthone der Lausitz, auf denen in der That derartige Glasuren vielfach aufgebrannt werden, z. B. die Freiwaldauer Fabrikate von Stumm. Man erhält leichter flüssige Mischungen, wenn man Alkalien zu dem kieselsauern Eisenoxydul hinzufügt. Mit Zusatz von löslichen Alkalisalzen wird man hierbei aber nichts erreichen, denn die Alkalisalze in dieser Form gehen in den Scherben und kommen nicht der Glasur zu gute. Man kann aber hierzu gemahlenes Glas verwenden, in welchem die Alkalien nicht in Wasser löslich sind. Mischt man gemahlenes Glas mit Ocker und Braunstein, so erhält man Flüsse, die zwar nicht den reinen Eisenoxydulverbindungen völlig gleichen, also schiefergrau sind, aber doch nahe daran kommen und eine tiefschwarze oder braunschwarze Färbung ergeben. — Nach Augustin's Erfahrungen ist es sehr dem Zufall unterworfen, ob man auf ungebranntem Scherben eine gute Glasur erzielt oder nicht, und es werden immerhin längere Versuche erforderlich sein, um für jeden einzelnen Thonscherben festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, eine Glasur auf ihm herzustellen; denn es kommt ungemein viel darauf an, wie sich die Schwindungsverhältnisse des Thons zur Glasur verhalten. Versuche haben dahin geführt, dass gute Bleiglasuren auf ungebrannten Scherben unausführbar sind.

---

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 1118.

Das Bedrucken des Steingutes unter Glasur bespricht O. Sembach[1]).

Thonreiniger von K. Jüngst (D. R. P. Nr. 69505), — F. Marquardt (D. R. P. Nr. 65151 und 71317), — E. Hotop (D. R. P. Nr. 68795).

Ziegelpressen von G. Wittmer (D. R. P. Nr. 71341), — E. Stauber (D. R. P. Nr. 71343), — G. Hädicke (D. R. P. Nr. 71355), — L. Jäger (D. R. P. Nr. 71364), — Ch. Steinau (D. R. P. Nr. 67550), — Sielaff (D. R. P. Nr. 68256), — Th. Sturm (D. R. P. Nr. 68970), E. Hövelmann (D. R. P. Nr. 71546).

Vorrichtung an Strangpressen zum Ueberziehen des Thones mit einer anderen Masse von E. Becker (D. R. P. Nr. 71181).

Thonabschneider von F. A. Beny (D. R. P. Nr. 71315). — Abstreichvorrichtung von Grusonwerk (D. R. P. Nr. 68979).

Thonrohrpressen von J. Weiss (D. R. P. Nr. 71316), — R. Stanley (D. R. P. Nr. 71318), — R. Otto (D. R. P. Nr. 68735).

Pressen für Platten u. dgl. von A. M. Lean (D. R. P. Nr. 65481), — St. Quast (D. R. P. Nr. 65598), — J. Winkler (D. R. P. Nr. 69120), — K. Thomann (D. R. P. Nr. 68728), — M. Korth (D. R. P. Nr. 71330), — J. Böhm (D. R. P. Nr. 69796).

Als deutsches Normalformat für feuerfeste Steine hat der Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte das Format 250 × 123 × 70 Millim. angenommen.

Beim Formverfahren von C. Hahn (D. R. P. Nr. 69672) soll der elektrische Strom angewendet werden, die geformten feuchten Stücke von den Formen loszulösen.

Maschine zum Giessen von Porzellan-, Steingut- und Thonwaaren von H. Rockstroh (D. R. P. Nr. 67727); — Schablonenhalter für Töpferscheiben von E. Offenbacher (D. R. P. Nr. 71348); — Herstellung von Lichtbildern von Hoffmann & John (D. R. P. Nr. 71352).

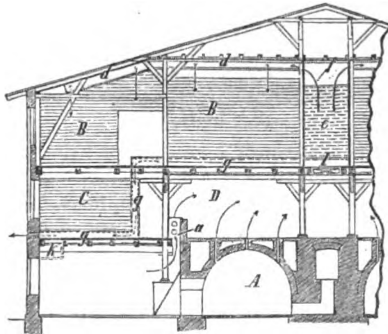
Herstellung von Thonwaaren mit reinfarbiger Oberfläche aus gypshaltigem Thon nach Rühne & Cp. (D. R. P. Nr. 67107). Um das Ausschwitzen von Gyps auf der Oberfläche von aus gypshaltigem Thon hergestellten Thonwaaren zu verhindern, wird die bei Strangpressen allgemein gebräuchliche Bewässerung durch eine Anfeuchtung oder Berieselung der oberen und seitlichen Flächen des Thonstranges mittels eines leichtflüssigen organischen Klebestoffes ersetzt.

Trockenvorrichtung für Ziegelsteine von A. F. J. Moll (D. R. P. Nr. 67363). In dem zwei- oder mehrstöckigen Ofengebäude ist der Brennofen *A* (Fig. 117) im Erdgeschoss eingebaut, die oberen Räume *B* und *C* sind zu Trockenkammern bestimmt. Unmittelbar über dem Brennofen ist ein Raum *D* geschaffen, in welchen ausser der dem Brennofen entströmenden Luft durch die Oeffnung *a* atmosphärische

1) Sprechsaal 1893 S. 1045.

Luft eintreten kann. Die gemischte warme Luft steigt durch Schächte *e* in den Sammelkanal *f*, aus welchem dann die einzelnen wagrechten Kanäle *d* gespeist werden. Die zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände dienenden Trockengerüste haben umschichtig je einen Kanal *d* oben für die zuzuführende warme Luft und je einen Kanal *g* unten am Fussboden für die abzuführende feuchte Luft. Hierdurch soll erreicht werden, dass die zwischen den Trockengerüsten sich ansammelnde warme Luft einen Weg über die in wagrechter Lage aufgestellten zu trocknenden Gegenstände sucht, sich an den Gegenständen abkühlt und dann in die am Fussboden befindlichen Kanäle *g* gelangt. Letztere gehen entweder unmittelbar durch die Aussenwand ins Freie oder in die beiden Sammelkanäle *k*, welche entweder in einen Schornstein oder zu Ventilatoren führen. Zur Verstärkung des Luftwechsels können auch ein oder mehrere Ventilatoren *l* die erwärmte Luft aus dem Raum *D* in die Trocknerei hineindrücken.

Fig. 117.




Trockenvorrichtung für Thonwaaren von Ch. Diesler und W. Maring (D. R. P. Nr. 67252), — E. Hotop (D. R. P. Nr. 67329 u. 70555); Ziegelofen mit Trockenschuppen von O. G. H. Stifft (D. R. P. Nr. 71545).

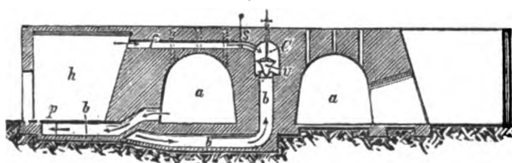
Ringofen mit Zwischenwänden von M. Ziegra (D. R. P. Nr. 63655); — permanente Heizwand in Ringöfen von B. Haedrich (D. R. P. Nr. 67317); — Ziegelofen von W. Sercombe (D. R. P. Nr. 68650).

Ringförmiger, aus Kammern bestehender Brennofen für Thonwaaren. Der Ofen von C. Moellenhoff (D. R. P. Nr. 67314 u. 67948) besteht aus einzelnen Kammern, welche die zu brennende Waare aufnehmen. Diese Kammern sind kegelförmig gebaut und mit Feuerungen versehen, von welchen aus die Heizgase zunächst in einen vor den Kammern rings um den Ofen laufenden Kanal gelangen, der so durch Schieber abgetheilt ist, dass die Gase von den Feuerungen unmittelbar in ihre betreffende Kammer eintreten müssen.

Brennofen von E. Schröder (D. R. P. Nr. 71325). Die Zugkanäle *b* (Fig. 118 S. 714) des Brennkanales *a* eines Ringofens werden in der Sohle der an dem Brennkanal *a* angefügten Trockenkammern *k* mit eisernen Platten *p* abgedeckt, welche durch die aus dem Brennkanal *a* abgehenden Heizgase erwärmt werden, im Trockenraum *k* Wärme abgeben und die eingesetzten nassen Formstücke dadurch langsam vorwärmen. Nachdem das Ventil *v* vom Kanal *b* des Brennofens ge-

schlossen und die neben der Trockenkammer $k$ liegende Ofenabtheilung im Brennkanal $a$ sich im Abkühlen befindet, werden die Eisenplatten $p$ von dem Kanal $b$ entfernt. Die nunmehr durch Kanal $b$ in die Trockenkammer $k$ einströmende heisse Luft trocknet die vorgewärmten Materialien gänzlich aus. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe werden durch den unter der Decke liegenden Kanal $f$ durch den Schieber $s$ in den Rauchsammler $C$ geführt.

Fig. 118.



Das Abdecken der Abzugslöcher in der Sohle der Brennöfen geschieht nach A. v. Pein (D. R. P. Nr. 65 317) unter Verwendung brennbarer Stützen.

Ziegelbrennofen für kleinere Betriebe von J. Berger (D. R. P. Nr. 69 778) besteht aus vier Kammern.

Doppelofen für glasirte Thonwaaren von G. A. E. F. Seidel (D. R. P. Nr. 65 324).

Vorrichtung zur Beurtheilung des Brennprocesses in Ziegelöfen von R. Rickles (D. R. P. Nr. 71 698). Das Schwinden der Ziegelsteine während des Brennprocesses wird dadurch auf einer Controlscheibe erkennbar gemacht, dass durch die Decke der Brennkammer eines Ziegelofens ein Scharmottecylinder gesteckt wird, welcher mit seinem unteren Ende auf den zu brennenden Steinen ruht, an seinem oberen Ende aber durch eine über Rollen laufende Kette mit dem Zeiger der Controlscheibe verbunden ist. Je mehr die Steine während des Brennprocesses schwinden, um so mehr sinkt der Scharmottecylinder hinab und setzt durch die Kette das Zeigerwerk in Bewegung.

Zur Befeuerung von Ringöfen empfiehlt R. Burghardt [1]) vorgewärmte Luft zu verwenden. — O. Bock [2]) empfiehlt Ringöfen mit oberem Abzug der Rauchgase und wendet sich besonders gegen Matern [3]).

Ziegelsteine elektrisch brennen schlägt J. M. Marvin [4]) vor.

Die angeblich in Milwaukee verwendete Vorrichtung besteht aus einem Tische, auf welchem eine Anzahl eiserner Ziegelsteinformen aufgestellt ist, auf welche ein elektrischer Strom angewendet wird. Dieser Tisch ist 240 × 420 Centim. gross und hält 1000 eiserne Ziegelsteinformen, welche mit einander in Verbindung stehen. Jede dieser Formen ist von der Grösse eines Ziegelsteins und hat einen losen Deckel, der auf den Ziegelstein hinunter folgt, während derselbe durch das Brennen zusammenschwindet. Die Ziegelsteine werden aus der Presse in die

---

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 346.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 980 u. 1007.
3) Thonindustrieztg. 1893 S. 582.
4) Süddeutsche Bauztg. 1893 Nr. 23.

Formen gelegt, dann werden die Deckel auf dieselben gelegt und alsdann wird der elektrische Strom auf die Formen geleitet. Wenn die Steine bis auf ihre passende Grösse eingegangen sind, drehen die eingesunkenen Deckel der Formen den elektrischen Strom ab; die Ziegelsteine sind nach 3½ Stunden gebrannt und werden dann durch Umkippen des Tisches ausgeleert. (Klingt amerikanisch.)

Metallsilicate zum Verzieren von Thonwaaren u. dgl. von J. Bidtel (D. R. P. Nr. 66 065). Die Herstellung der Metallsilicate bez. Metallborsilicate geschieht in der Weise, dass neutrale Metallsalzlösungen (z. B. Kobaltsulfatlösung) durch Wasserglaslösungen bez. durch Borax-Wasserglaslösungen gefällt werden. Der so erzielte Niederschlag wird scharf getrocknet bez. geglüht und für sich allein oder in Verbindung mit Glasurmaterialien, wie beispielsweise Quarz, Borsäure, Bleioxyd, Zinnoxyd, verwendet.

Risse in der Steingutmasse[1]). Zur Vermeidung der Risse soll die Masse lange lagern, dann sorgfältig verarbeitet und getrocknet werden. Nach dem Brennen wird langsam gekühlt. Weit gefährlicher als die Masserisse, welche nur die fehlerhaften physischen Eigenschaften der Massen zur Ursache haben und verhältnissmässig leichter behoben werden können, sind Sprünge, welche durch die chemische Beschaffenheit, durch die Zusammensetzung der Masse oder durch die Eigenschaften einzelner Bestandtheile bedingt werden. In erster Linie verleihen die plastischen Thone den Steingutmassen die Neigung zum Reissen und Springen im Biscuitbrande, auch bei raschem Temperaturwechsel; dieselben eignen sich daher nicht zur Herstellung von Kochgeschirren. Risse treten gewöhnlich in verstärktem Maasse auf, wenn man zur Massebereitung nur einen einzigen plastischen Thon verwendet. Die Erfahrung lehrt, dass Mischungen mehrerer plastischer Thone von annähernd gleicher Qualität im Allgemeinen bessere Steingutmassen liefern. Je thonerdereicher ein Thon, desto weniger neigt er bei sonst gleichen Eigenschaften und gleicher Magerung mit Quarz und Feldspath zu Masserissen. Somit wäre in den Kaolinen bald eine Abhülfe gegen das Springen gefunden, doch befördern diese das Auftreten von Glasurrissen und können daher nur in beschränktem Maasse zur Vermeidung des Uebelstandes in Anwendung kommen. Je feinkörniger, je feiner eine Masse gemahlen wird, je feiner der zugesetzte Quarz ist, desto häufiger treten Masserisse auf. Ebenso wirken vermehrte Zusätze von Kalk, Kreide u. dgl., welche man der Masse in der Absicht zusetzt, dass sie Glasuren haarrissefrei trägt, in gleichem Sinne ungünstig.

Wetterbeständige Glasuren. Nach H. Seger und E. Cramer[2]) werden aus Bleioxyd und Sand keine wetterbeständigen Glasuren erzielt. Es wurden daher folgende Mischungen verwendet:

I. 225 Glätte, 90 Sand und 65 Zettlitzer Kaolin $PbO\ {}^1/_4 Al_2O_3\ 2SiO_2$,
II. 225 Glätte, 120 Sand und 65 Zettlitzer Kaolin $PbO\ {}^1/_4 Al_2O_3\ 2{}^1/_2 SiO_2$,
III. 225 Glätte, 120 Sand und 65 Zettlitzer Kaolin $PbO\ {}^1/_4 Al_2O_3\ 3SiO_2$.

1) Sprechsaal 1893 S. 832.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 1225.

Die Mischung I war beim Schmelzen des Kegels 010 klar durchsichtig und glänzend, während die Proben II und III erst in höherer Temperatur blank wurden. Probe II wurde bei Kegel 05 und 5a bei Kegel 01 blank. Die Glasuren waren zähflüssig und zeigten keine Neigung zum Abfliessen. Die Wetterbeständigkeitsprüfung bei rauchender Salzsäure ergab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Probe I | bei 010 | gebrannt | schwacher Anflug. |
| „ I | „ 05 | „ | kaum sichtbarer Hauch. |
| „ II | „ 05 | „ | blank. |
| „ III | „ 01 | „ | blank. |

Die Versuche lassen erkennen, dass die Bleiglasuren durch Zusatz von Thonerde wetterbeständig gemacht werden können und dass zweieinhalbfache und dreifache Silicate durch einen Zusatz von Thonerde leichtflüssiger werden und klare, durchsichtige Glasuren ergeben.

Erblindung von Töpferglasuren wird nach H. Hecht[1]) beim Brande durch die Schwefligsäure der Feuergase veranlasst. Er empfiehlt zur Vermeidung dieses Fehlers abwechselnde Rauchentwicklung. Sobald das ganze Ofeninnere rothglühend erscheint, beginnt man mit dem Rauchen, und zwar in der Weise, dass man abwechselnd 5 Minuten stark raucht und 15 Minuten klar brennt, bis die Glasur anfängt zu fritten. Diesen Zeitpunkt stellt man am geeignetsten durch Zugproben, die oben und unten oder vorn und hinten im Ofen, je nach seiner Construktion, im schwächsten bez. stärksten Feuer vertheilt sind, fest. Darauf brennt man klar und hält hiermit an, sobald die Glasur im schwächsten Feuer des Ofens blank erscheint; man erkennt dies wiederum an Zugproben oder probirt es mit Hilfe der Seger'schen Brennkegel aus. Nachdem sich die Glasur geschlossen hat, feuert man abwechselnd mit 5 Minuten Rauch und 15 Minuten klarer Atmosphäre bis zu Ende weiter. Das Rauchen wird am Besten nur durch starkes Auflegen von Brennstoff, nicht durch Anschieben des Schiebers bewirkt, weil in letzterem Falle das Fortschreiten des Feuers aufgehalten wird. Die Beobachtung dieser Brennmethode liefert zugleich einen tief gelb gefärbten Kachelscherben, weil durch die Reduction der Kalkgehalt des Scherbens mit der in ihm enthaltenen Kieselsäure, Thonerde und dem Eisenoxyd in Verbindung treten kann.

Chloridin. Als solches wird von einer süddeutschen Firma ein Präparat in den Handel gebracht, welches dazu bestimmt ist, poröse Ziegel wasserdicht zu machen, dadurch vor Verwitterung zu schützen, und die durch ein fehlerhaftes Schmauchen darauf entstandenen Flecken zu beseitigen. Es ist eine Lösung aus Chlorverbindungen und schwefelsauren Salzen, von Eisenoxydul, Eisenoxyd und Thonerde und geringen Mengen von erdigen Basen. Die Verwendung derselben soll in der Weise geschehen, dass zunächst die Steine in eine Mischung von 1 Th. Chloridin und 1 Th. Wasser eingetaucht werden. Darauf folgt eine

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 1252.

zweite Eintauchung der Steine in eine 2proc. Seifenlösung. Dadurch werden Verbindungen der Fettsäuren der Seife mit dem Eisenoxyd, Eisenoxydul, Thonerde, Kalk und Magnesia gebildet, die sich als unlösliche Verbindungen in den Poren des Steines niederschlagen. (Bedenklich.)

Berufskrankheiten der Porzellanarbeiter werden nach Th. Sommerfeld[1]) wesentlich durch Staub und mangelhafte Körperhaltung der Arbeiter veranlasst.

Zur Prüfung der Steine auf Frostbeständigkeit werden nach Belobubsky[2]) die mit Wasser getränkten Proben künstlicher Kälte ausgesetzt.

---

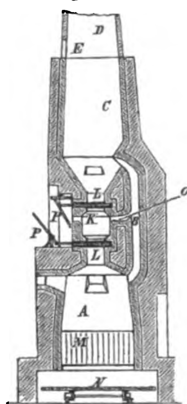
1) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 217.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 26 u. 1220.

## *Cement.*

Zur Herstellung von Cement sollen nach Th. Holste (D. R. P. Nr. 66071) Mineralien, welche die für den Cement erforderlichen Bestandtheile enthalten, roh gemischt, in einem Schmelzofen eingeschmolzen und in feuerflüssigem Zustande durch Einleiten in fliessendes Wasser gekörnt werden, worauf dann die so gewonnene gekörnte Masse getrocknet und zuletzt fein gemahlen wird.

Schachtofen zum Brennen von Cement, Kalk u. dgl. von H. Wulf (D. R. P. Nr. 68906). Der Brennraum *A* (Fig. 119) steht durch den Gasabführungskanal *B* mit dem Vorwärmer *C* in Verbindung. An letzteren schliesst sich der Schornstein *D*, in welchem sich bei *E* die Oeffnung zum Beschicken des Vorwärmers befindet. Zur Beschickung des Brennraumes dient die Kammer *K*, welche unten und oben mit je einer verschiebbaren, aus feuerfestem Material gearbeiteten Platte *L* versehen ist. Die Platten *L* können durch mechanische Vorrichtungen *PP* hin- und hergeschoben werden. Der Kanal *o*, welcher die Kammer *K* mit dem Gaskanal *B* verbindet, dient zum Abführen der bei Eingabe des Brennmaterials sich entwickelnden Gase. Der sich unten an den Brennraum *A* anschliessende Kühlraum *M* kann aus feuerfesten Rippenwänden bestehen, durch deren Schlitze die den Kühlraum passirende Luft eintritt. Unten ist der Kühlraum offen, mit oder ohne Rost, so dass das gebrannte Gut, durch diese Oeffnung fallend, sich auf der Rast, welche als ein auf Schienen laufender Wagen *N* ausgebildet sein kann, lagert.

Fig. 119.




Schachtofen von A. Dauber (D. R. P. Nr. 66276). Der zum continuirlichen Rösten oder Brennen von Kalk, Cement, Gyps, Scharmotte, Dolomit u. dgl., sowie zum Reduciren von Erzen dienende Schachtofen ist für directe oder Gasheizung bei gleichzeitiger Auffangung der Gichtgase bezw. der im Ofen erzeugten Gase eingerichtet.

Brennen von Cement und Kalk geschieht nach Ch. Diesler und W. Maring (D. R. P. Nr. 67306 und 69266) mit überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren zum Brennen von Kalk, Cement, Gyps

u. dgl. mit Dampf besteht darin, dass das Brenngut durch Zuleitung von im Brennofen überhitztem Dampf in Vorwärmern zum Brennen vorbereitet wird, dass darauf das Brennen im Brennofen bis zur Rothglut unter Abschluss des Dampfes stattfindet und dann durch Zuleitung überhitzten Dampfes die Kohlensäure aus dem Brenngut (Kalk) ausgetrieben wird, zum Zweck der Beschleunigung des Brennens. Das Verfahren kommt in zwei einen gemeinschaftlichen Dampfkessel zwischen sich haltenden, neben einander liegenden Kanalöfen, von denen abwechselnd der eine zum Verbrennen, der andere zum Garbrennen mittels überhitzten Wasserdampfes benutzt wird, zur Ausführung. Die Zugeinrichtung beider Oefen ist derartig angeordnet, dass die Abgase des Ofens, in dem das Verbrennen vorgenommen wird, zur Entwickelung und Ueberhitzung des in dem anderen Ofen verbrauchten Wasserdampfes, sowie auch dadurch zur Vorwärmung des letzteren Ofens nutzbar gemacht werden, dass sie durch unterhalb der Sohle angeordnete Kanäle geleitet werden, ehe sie durch den Schornstein entweichen.

Todtbrennen von Cement ist nach Hewitt möglich. In einer Besprechung[1]) seiner Versuche wird aber ausgeführt, Cement idealer Zusammensetzung kann nicht todtgebrannt werden. Cement, wie allgemein hergestellt, kann todtgebrannt erscheinen: in Folge des Eindringens von nicht hineingehörigen Sauerstoffsäuren, oder entweder durch Verdrängung der Thonerde aus der Verbindung mit Kalk durch Kieselerde, oder in Folge Verdrängung der Kieselerde ihrerseits bei noch höherer Temperatur durch das allmähliche Anwachsen der sauren Eigenschaften der Thonerde und des Eisenoxyds und die daraus folgende Bildung von Dicalciumsilicat und damit des „Zerfallens". — Sollte die Temperatur, welche durch Gasfeuerung erreicht werden kann, sich so hoch erweisen, dass sie scheinbar ein Todtbrennen einer gewöhnlichen Cementmischung zur Folge hat, so ist es leicht, sie so zu beschränken, dass auch dieser Einwand wegfällt. — Ferner kann die mittels Gasfeuerung erreichbare hohe Temperatur vortheilhaft benutzt werden durch Anwendung einer Mischung von zu hohem Kalkgehalt, welche in einem gewöhnlichen Ofen gebrannt, fest wird; bei höherer Temperatur gesintert, wird der Cement vollkommen tadellos werden.

Gegen das Todtbrennen von Cement empfiehlt H. Hauenschild[2]) Kalkzusatz. Da die Oberfläche der Cementmasse von den Aschenbestandtheilen angegriffen und schädlich beeinflusst wird, so braucht nur diese geschützt zu werden, und dies geschieht einfach durch die Anwendung geringer Mengen von Kalkstaub, durch Aufstreuen entweder bei der Formung selbst oder erst beim Aufgeben in den Ofen. Da die sich dabei bildende, kaum 0,5 Millim. starke Kruste nur 1 bis 2 Proc. der Gesammtmasse der Rohmischung ausmacht und bei Portlandcement-Gartemperatur nicht schmilzt, so ist die Veranlassung zur Klumpenbildung nicht vorhanden und wird jedenfalls die Gelegenheit geboten,

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 212.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 292.

dass die sauren Aschenbestandtheile eine stark basische Oberfläche finden, mit der sie nur günstige Wechselwirkung eingehen können.

Todtgebrannter Cement enthielt nach A. G. Höglom[1]) reichlich Melilithkrystalle und hatte sein Abbindevermögen vollkommen eingebüsst.

Geschmolzener Portlandcement. W. Michaëlis[2]) hat geschlämmte Portlandcementrohmasse mit 76 Proc. kohlensaurem Kalk oder 19,5 Th. Silicat ($SiO_2 + R_2O_3$) auf 42,6 Th. Kalk (1 Silicat auf 2,18 Kalk) mit so viel gemahlnem kohlensauren Kalk gemischt, dass daraus 3 Rohmischungen entstanden, entsprechend Portlandcementen mit 2,35, 2,4 und 2,5 Th. Kalk auf 1 Th. Silicat. Diese Mischungen wurden auf die gewöhnliche Weise bei scharfem Zuge mit Koks zu Klinker gebrannt und so fein gemahlen, dass sie auf dem 900-Maschensiebe keinen Rückstand liessen. Die Cemente 2,35 und 2,4 verhielten sich wie gut gesinterte, frisch gebrannte Portlandcemente mit einem Verhältniss 1:2,0 bis 1:2,2. Durch Brennen bis zur Sinterung kann aber ein volumbeständiger Portlandcement mit mehr als 2,4 Th. Kalk auf 1 Th. Silicat selbst bei vollendeter physikalischer Mischung nicht hergestellt werden. Die Klinker dieser 3 Cemente wurden mit oxydirender Flamme niedergeschmolzen. Die Analyse der geschmolzenen Cemente 2,4 und 2,5 lieferte folgende Werthe:

| | 2,4 | 2,5 |
|---|---|---|
| Kieselsäure . . . | 20,777 Proc. | 19,549 Proc. |
| Thonerde . . . . | 5,829 „ | 5,521 „ |
| Eisenoxyd . . . . | 2,709 „ | 2,687 „ |
| Kalk . . . . . . | 69,418 „ | 70,000 „ |
| Magnesia . . . . | 0,925 „ | 0,937 „ |
| Schwefelsäure . . | 0,520 „ | 0,525 „ |

Das Verhältniss von Silicat zu Kalk stellt sich nach der Analyse, wie 69,054:29,315 = 2,39 und 69,6325:27,757 = 2,509.

Die geschmolzenen Cemente 2,35 und 2,4 erwiesen sich als volumbeständig; denn 9 Stunden gekocht, lösten sich die Kuchen nicht von den Glasplatten ab und haften noch nach 9 Monaten fest an denselben. Der geschmolzene Cement 2,5 dagegen löste sich bei der Kochprobe von der Glasplatte los, nachdem er dieselbe vorher zerrissen hatte. Nach neunstündigem Kochen zeigte der nichtsdestoweniger sehr stark erhärtete Kuchen auf seinen Oberflächen ein Netzwerk von Haarrissen, also schwaches Treiben; die plane Haftfläche war vollkommen eben geblieben. Der geschmolzene Cement 2,5 verhielt sich also wie der gesinterte Cement 2,4; nach längerer Ablagerung würde er wahrscheinlich vollkommen volumbeständig geworden sein. Versuche über die Dehnung der Mörtel zeigten, dass der geschmolzene Cement mit einem Mischungsverhältniss von 1 Silicat auf 2,4 Kalk sich wie allerbester gesinterter Portlandcement bezüglich seiner Dehnungen verhält, dass aber gesinterter

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 575.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 124.

Cement derselben Zusammensetzung schon eine etwas zu starke Volumänderung, wenigstens im frischen, nicht abgelagerten Zustande, zeigt; noch grösser ist die Volumänderung bei dem geschmolzenen Cement 1:2,5. Die Zug- und Druckfestigkeiten für den Normalsandmörtel 1:3 für die beiden geschmolzenen Cemente bei Wasser-Erhärtung wurden gefunden wie folgt (k/qc.).

| Alter | 1:2,40 | | 1:2,50 | |
|---|---|---|---|---|
| | Zugfestigkeit | Druckfestigkeit | Zugfestigkeit | Druckfestigkeit |
| 3 Tage | 16,2 | 181 | 12,16 | 180 |
| 7 Tage | 22,1 | 294 | 19,9 | 315 |
| 28 Tage | 27,7 | 486 | 21,0 | 460 |

Der geschmolzene Cement 1:2,4 ist also ein unübertroffener Portlandcement. — Alle Speculationen bezüglich des Erhärtungsprocesses, welche auf das nur bis zur Sinterung gebrachte Kalksilicat gegenüber geschmolzenem Kalksilicat (Schlacken) sich gründeten, sind damit hinfällig geworden. Eine Bessemerschlacke der Georgs-Marien-Hütte erhärtete, gemahlen, so energisch, dass dieselbe bereits 6 Stunden nach dem Anmachen die mit 1 Kilogrm. belastete Nadel von 1 Quadratmillim. Querschnitt trug, nach 24 Stunden 5,2 und nach zwei Tagen 8,8 Kilogrm. Wie Portlandcement auf Zugfestigkeit geprüft, gab dieselbe folgende Festigkeiten (k/qc.) bei Wassererhärtung (A.).

| A. | | | B. | |
|---|---|---|---|---|
| Alter | 1 : 0 | 1 : 3 | Alter | 1 : 3 |
| 7 Tage | 17,50 | 22,10 | 7 Tage | 25,90 |
| 28 Tage | 25,50 | 39,92 | 28 Tage | 38,60 |
| 90 Tage | 26,75 | 40,25 | 90 Tage | 30,75 |
| 1 Jahr | 34,50 | 40,33 | 1 Jahr | 34,00 |

Die Versuchskörper aus dieser Schlacke verhielten sich an der Luft ebenso günstig, als bester Portlandcement; sie wurden 2 Jahre in sehr warmer Luft aufbewahrt. Die Festigkeiten von Probekörpern, welche nur 28 Tage unter Wasser, von da ab an der Luft erhärteten, beweisen dies auch, wie Tabelle B. zeigt. Die Zusammensetzung dieser Schlacke wurde ermittelt zu:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure . . . . | 29,471 Proc. |
| Thonerde . . . . . | 9,430 |
| Eisenoxydul . . . . | 0,490 |
| Manganoxydul . . . | 0,955 |
| Kalk . . . . . . . . | 35,938 |
| Magnesia . . . . . | 12,464 |
| Baryt . . . . . . | 1,338 |
| Schwefelcalcium . . . | 3,665 |
| Kali . . . . . . . . | 0,289 |
| Natron . . . . . . | 0,253 |
| Schwefelsäure . . . | 0,700 |
| Glühverlust . . . . | 4,682 |

Der in den Ausläufern des Kaukasus bei Noworossisk anstehende Natur-Portlandcementstein ist ein mechanisch so vollendet gemischtes Rohmaterial, dass Schichten, welche nur 80 Proc. kohlensauren Kalk enthalten und einem Cement mit 2,4 Kalk auf 1 Silicat entsprechen, vollkommen volumbeständigen Cement bei normaler Sinterung liefern (vgl. J. 1892. 658).

Zusammensetzung von Portlandcement. H. Erdmenger[1]) widerlegt Hypothesen von Kosmann (vgl. J. 1892. 660).

Dem Protokoll der Verhandlungen des Vereins deutscher Portland-Cement-Fabrikanten für 1893 seien folgende Mittheilungen entnommen:

Ueber Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel wurden von einer Commission Untersuchungen ausgeführt, über welche R. Dyckerhoff berichtet. Um die Stärke des Einflusses des Meerwassers auf wasserdichten und auf durchlässigen Mörtel kennen zu lernen, wurden 2 Prismen von 10 Centim. Länge und 5 Quadratcentim. Querschnitt aus dem Mörtel 1 Cement : 1 Sand und aus 1 Cement : 6 Sand angefertigt und in verschlossenen Gläsern in Seewasser gelegt. Von Zeit zu Zeit wurde unter jedesmaliger Erneuerung des Wassers der Schwefelsäuregehalt des Wassers bestimmt und auf diese Weise ermittelt, wieviel schwefelsaure Magnesia zersetzt, d. h. wieviel Schwefelsäure von den Cementprismen aufgenommen worden war:

| Mörtel | Aufnahme des Prismas an Schwefelsäure ($SO_3$) in Milligrm. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3 Tage | 6 Tage | 2 Wochen | 3 Wochen | 4 Wochen | 8 Wochen | 12 Wochen | Gesammt-Aufnahme in 12 Wochen |
| 1 Cement : 1 Sand | 140 | 108 | 96 | 84 | 56 | 90 | 49 | 623 |
| 1 „ 6 „ | 120 | 88 | 72 | 100 | 100 | 109 | 60 | 649 |

Es könnte scheinen, als ob der Mörtel 1 : 1 vom Seewasser stärker angegriffen worden sei, als der Mörtel 1 : 6, weil das Prisma aus dem Mörtel 1 : 1 in der ersten Zeit eine stärkere Schwefelsäureaufnahme aufweist. Bedenkt man aber, dass der Mörtel 1 Cement zu 1 Sand die Hälfte Cement, der Mörtel 1 Cement : 6 Sand dagegen nur $^1/_7$ Cement enthält und dass nach Verlauf von 12 Wochen bei dem Mörtel 1 : 6 die gesammte Schwefelsäureaufnahme des Primas trotzdem etwas grösser ist, als bei 1 : 1, so ist der Cement in der Mischung 1 : 6 thatsächlich weit stärker von Seewasser angegriffen, als in der fetteren Mischung 1 : 1. Weiter ergibt sich aus den Zahlen, dass die Wirkung des Seewassers auf den Cement in gleichen Zeiträumen immer schwächer wird, sodass sie in absehbarer Zeit überhaupt zum Stillstand kommen muss.

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 238, 1280 u. 1342.

Es lässt sich dies nur dadurch erklären, dass der Mörtel in Folge der zunehmenden Verkittung durch den Erhärtungsvorgang und wohl auch durch Abscheidung von Magnesia aus dem Seewasser in den Poren des Mörtels immer dichter wird, sodass zuletzt ein Eindringen des Seewassers nicht mehr möglich wird. Von Festigkeitszahlen, welche bis jetzt bis zu 90tägiger Erhärtung mit Portlandcement vorliegen, folgen Zugfestigkeitszahlen:

| Mörtel-Mischung | Zugfestigkeit nach | | | Erhärtungsart |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Woche | 4 Wochen | 13 Wochen | |
| 1 Portlandcement : 1 Sand | 20,8 | 26,8 | 31,6 | In Seewasser erhärtet |
| 1 „ : 2 „ | 17,6 | 23,6 | 27,0 | |
| 1 „ : 4 „ | 12,6 | 16,6 | 17,6 | |
| 1 : 4 + 1/4 Kalkhydrat . | 16,9 | 17,6 | 19,8 | |
| 1 : 4 + 1/2 „ . | 11,8 | 12,6 | 17,3 | |
| 1 : 3 + 1/4 „ . | 18,5 | 20,6 | 24,0 | |
| 1 Portlandcement : 1 Sand | 22,6 | 28,6 | 33,4 | In Süsswasser erhärtet |
| 1 „ : 2 „ | 19,7 | 25,6 | 29,4 | |
| 1 „ : 4 „ | 13,6 | 17,9 | 21,2 | |
| 1 : 4 + 1/4 Kalkhydrat . | 17,0 | 19,9 | 23,4 | |
| 1 : 4 + 1/2 „ . | 12,9 | 18,6 | 21,2 | |
| 1 : 3 + 1/4 „ . | 18,8 | 25,0 | 27,7 | |

**Anmerkung. Der benutzte Sand war Rheinsand zwischen 60 und 900 Maschen liegend.**

Die Proben, welche in Seewasser erhärteten, zeigen demnach namentlich in der ersten Zeit eine etwas geringere Festigkeit wie die in Süsswasser erhärteten Proben, eine Thatsache, welche ja schon früher durch anderweite Versuche gefunden worden ist. Die Einbusse an Festigkeit wird im Seewasser um so grösser, je magerer der Mörtel ist. Magerer Cementmörtel (1 : 4) zeigt bei richtig gewähltem Kalkzusatz (1/4 Theil), in Folge der grösseren Dichte, auch im Seewasser bessere Festigkeit, als ohne Kalkzusatz. Zu hoher Kalkzusatz (1/2 Theil) vermindert die Festigkeit wieder.

Prüfung des Cementes durch die Kochprobe. R. Dickerhoff hebt hervor, dass Cement, der die Kochprobe nicht aushält, sich bei der Verwendung vollständig bewährt, vorausgesetzt, dass er die Volumbeständigkeitsprobe der Normen besteht. Ein Cement besteht die Kochprobe nicht, wenn der Cementmörtel in einem bestimmten Stadium der Erhärtung, nach 24 Stunden, dem kochenden Wasser nicht Widerstand leistet. Nach längerer Erhärtung, z. B. nach 14 Tagen, wird derselbe Cement das Kochen aushalten. Der erhärtete Mörtel aus solchem Cement wird daher auch in der Praxis kochendes Wasser vertragen, wenn nicht etwa durch plötzliche Temperaturdifferenzen Sprünge hervorgerufen werden. Folgende Tabelle (S. 724) zeigt die Resultate, welche mit einigen Portlandcementen, welche die Kochprobe nicht ausgehalten hatten,

| Marke | Rückstand Proc. 5000 Maschen für den qcm | Rückstand Proc. 900 Maschen für den qcm | Mörtel-Mischung | Zugfestigkeit k/qc. 1 Woche | 4 Wochen | 13 Wochen | 26 Wochen | 1 Jahr | 2 Jahre | 3 Jahre | 4 Jahre | 5 Jahre |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 Wochen an der Luft im Zimmer, dann im Freien erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| Cement A. | 46,5 | 20,3 | 1 Cement: 1 Sand | 19,3 | 23,1 | 32,2 | 31,9 | 35,2 | 41,9 | — | — | — |
| Ausschliesslich im Wasser erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| „ „ | „ | „ | 1 Cement: 1 Sand | 15,6 | 21,9 | 27,5 | 31,3 | 33,8 | 34,2 | — | — | — |
| 1 Woche im Wasser, dann im Freien erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| Cement B. | 24,0 | 3,5 | 1 Cement: 1 Sand | 18,1 | 24,4 | 24,8 | 35,2 | 34,3 | 57,9 | — | — | — |
| „ „ | „ | „ | 1 „ 3 „ | 14,7 | 21,2 | 21,6 | 30,2 | 33,8 | 47,4 | — | — | — |
| 1 Woche im Wasser, dann im Freien erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| Cement C. | 24,5 | 4,0 | 1 Cement: 1 Sand | 21,3 | 33,4 | 37,8 | 33,8 | 44,8 | 55,6 | 56,1 | 49,3 | 63,3 |
| „ „ | „ | „ | 1 „ 3 „ | 17,5 | 25,3 | 35,8 | 32,6 | 36,1 | 46,3 | 49,1 | 45,8 | 53,0 |
| Ausschliesslich im Wasser erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| „ „ | „ | „ | 1 Cement: 1 Sand | 20,5 | 27,0 | 32,2 | 33,4 | 41,4 | 44,3 | 44,9 | 42,6 | 52,8 |
| „ „ | „ | „ | 1 „ 3 „ | 17,1 | 21,0 | 22,0 | 26,2 | 29,9 | 30,4 | 32,4 | 34,5 | 40,9 |
| 1 Woche im Wasser, dann an der Luft im Zimmer erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| Cement D. | 20,7 | 3,0 | 1 Cement: 3 Sand | 18,5 | 40,3 | 38,9 | 39,8 | 47,9 | 48,5 | 47,9 | 66,1 | 66,1 |
| Ausschliesslich im Wasser erhärtet. | | | | | | | | | | | | |
| „ „ | „ | „ | 1 Cement: 3 Sand | 18,4 | 22,6 | 26,4 | 30,1 | 33,6 | 35,2 | 35,8 | 40,1 | 45,0 |

| | | Zug | Druck | |
|---|---|---|---|---|
| Anmerkung. | Cement A. ergab bei der Normenprobe (1 : 3) | 11,3 | — | k/qc. |
| | „ B. „ „ „ „ „ | 17,1 | 160,0 | „ |
| | „ C. „ „ „ „ „ | 20,4 | 200,0 | „ |
| | „ D. „ „ „ „ „ | 20,4 | 240,0 | „ |

nach längerer Erhärtungsdauer im Wasser und an der Luft erhalten wurden. Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, dass bei sämmtlichen Cementen, obwohl sie die Kochprobe nicht bestanden haben, die Festigkeit bei fettem wie auch bei magerem Mörtel im Wasser sowie auch an der Luft dauernd zunimmt.

Wirkung des Gypszusatzes zu Portlandcement. Schott prüfte die Angaben von Michaëlis (J. 1893. 673) über die Bildung von Kalkaluminat mit Kalksulfat. Er stellte Cement aus reiner Kieselerde und kohlensaurem Kalk, der Formel $2CaO, SiO_2$ entsprechend, und ferner Cement aus fein gemahlenem Marmor und Kaolin her. Die Analyse beider ergab folgende Zahlen:

| | Basisches Kalksilicat | Kaolincement |
|---|---|---|
| Glühverlust | — | 3,73 Proc. |
| Kieselsäure | 34,67 Proc. | 18,09 |
| Thonerde | — | 12,53 |
| Eisenoxyd | — | 0,90 |
| Kalk | 65,78 | 63,30 |
| Magnesia | — | 0,96 |
| Schwefelsäure | — | 0,71 |

Um die 12,53 Proc. Thonerde des Kaolincements in die von Michaëlis angenommene Verbindung $Al_2O_3, 3CaO + 3CaSO_4$ überzuführen, ist auf 100 Th. desselben ein Zusatz von 62,95 Th. wasserhaltigen Gypses erforderlich. Beide Cemente wurden mit und ohne diesen Gypszusatz mit Wasser angemacht und daraus Prismen von 10 Centim. Seitenlänge geformt, welche nach 24 Stunden unter Wasser gebracht und im Bauschinger-Apparate beobachtet wurden:

Ausdehnung der Prismen von 10 Centim. Seitenlänge in Millim.

| Beobachtungszeit in Tagen | $2CaO, SiO_2$ | 100 Th. $2CaO, SiO_2$ + 63 Th. Gyps | Kaolincement | 100 Kaolincement + 63 Gyps |
|---|---|---|---|---|
| 7 | 0,000 | 0,000 | + 0,030 | treibt |
| 28 | 0,000 | 0,000 | + 0,120 | „ |
| 90 | — 0,005 | 0,000 | + 0,310 | „ |
| 180 | — 0,007 | — 0,015 | + 0,540 | „ |
| 270 | — 0,015 | — 0,020 | + 0,575 | „ |

Der basisch kieselsaure Kalk zeigte sich mit und ohne Gypszusatz sehr volumbeständig, während der aus Kaolin hergestellte 12,53 Proc. Thonerde enthaltende Cement ohne Gypszusatz wohl etwas stärkere Dehnung, als guter Portlandcement, jedoch ohne Treiben, dagegen mit Gypszusatz schon nach wenigen Tagen stärkstes Treiben zeigte und nach kurzer Zeit zu Brei zerfiel. Portlandcement, der nach 28 Tagen mit 3 Th. Normalsand 30 Kilogrm. Festigkeit aufwies, zerfiel, mit 63 Th. Gyps auf 100 Th. gemischt, in kurzer Zeit zu Brei. Das Verhalten des basisch kieselsauren Kalkes ist sehr bemerkenswerth. Es wird dadurch

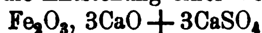
verständlich, dass der Chaux du Teil (S. 745) sich so vorzüglich bei Bauten im Meerwasser bewährt, und es kann danach angenommen werden, dass derjenige Portlandcement zu Seebauten am geeignetsten sein wird welcher am wenigsten andere Bestandtheile ausser Kieselsäure und Kalk enthält. Es durfte nach obigen Versuchen nun weiter vermuthet werden, dass ein nur aus Thonerde und Kalk bestehender Cement durch Gypszusatz in noch kürzerer Zeit zerstört werden würde, und dass es vielleicht mit Hülfe solchen Cements gelingen würde, die vermuthete Thonerdeverbindung in ihrer Treibwirkung zu beobachten und zu isoliren. Diese Vermuthung hat sich als irrig herausgestellt. Reine durch Fällung erhaltene Thonerde und ebensolcher kohlensaurer Kalk wurden, der Formel $Al_2O_3$, 2CaO und $Al_2O_3$, 3CaO entsprechend, aufs innigste gemischt und im Probirofen bei Weissglut gebrannt. Die erstere Mischung gab eine grauweisse, scharf gesinterte Masse. Das daraus gewonnene weisse Mehl bindet, mit Wasser angemacht, sofort ab, und wenn man den Mörtel durch kräftiges Durcharbeiten wieder geschmeidig macht, zum zweiten und dritten Male nach wenigen Minuten. Die Masse erhärtet unter Wasser ausgezeichnet. Die Dehnung der Prismen, im Bauschinger-Apparat beobachtet, zeigte sich, ähnlich wie beim Kaolincement, stärker als bei gutem Portlandcement, doch zeigt der Cement kein Treiben. 100 Th. des Cements wurden mit 80 Th. = 1 Aequ. Gyps gemischt, mit Wasser angemacht und in Prismen gegossen, welche nach 24 Stunden unter Wasser gelegt wurden. Die Masse band, im Gegensatz zum reinen Cement ohne Gypszusatz langsam ab, und die Prismen zeigten bald erheblich stärkere Dehnung und später Treiben. Auffallender Weise tritt jedoch das Treiben dabei in ganz anderer Weise als beim Kaolincement und Portlandcement mit Gypszusatz auf. Während diese letzteren in kurzer Zeit vollständig zerstört werden und zu Brei zerfallen, tritt beim Kalkaluminat mit Gyps Dehnung und nach längerer Zeit starke Rissbildung auf, aber der Probekörper bleibt sehr hart und fest. Krystallbildung war nicht zu bemerken. Die Mischung, der Formel $Al_2O_3$, 3CaO entsprechend, gab bei Weissglut gebrannt, eine gesinterte, an den Kanten bläulich durchscheinende Masse. Das daraus hergestellte weisse Mehl band, mit Wasser angemacht, sogleich ab, und zwar unter s e h r s t a r k e r Erwärmung. Bereits nach 12 Sunden zeigte sich stärkstes Treiben. Die Masse verhielt sich wie Kalkaluminat der Formel $Al_2O_3$, 2CaO, mit freiem Kalk gemischt, und wurde ein Versuch mit Gypszusatz daher nicht gemacht. Um zu sehen, ob die von M i c h a ë l i s angenommene Verbindung bestehe, wurden 3 Grm. des mit Gyps gemischten Kalkaluminats $Al_2O_3$, 2CaO in einer Kochflasche mit 600 Kubikcentim. Wasser längere Zeit geschüttelt, um ein Abbinden zu verhüten, und dann unter täglichem Aufschütteln etwa 4 Wochen stehen gelassen. Dann wurde kochend abfiltrirt und das Filtrat eingedampft, wobei sich bald die Wandung der Kochflasche mit kleinen Krystallen, deren Form nicht zu erkennen war, bedeckte. Auf einem Filter gesammelt und über Schwefelsäure und Kalilauge getrocknet, zeigte sich folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . | 31,13 Proc. |
| Kohlensäure . . . . | 5,23 |
| Thonerde . . . . . . | 9,25 |
| Kalk . . . . . . . . | 31,36 |
| Schwefelsäure . . . . | 23,37 |

Es hatte bei diesem Verfahren eine theilweise Zersetzung durch Kohlensäure nicht vermieden werden können. Ob nun die beim Einkochen der Lösung sich in Krystallform ausscheidende Verbindung sich auch in der Kälte bildet, und ob sie es ist, welche das Treiben bewirkt, ist doch sehr fraglich, da bekanntlich gerade in der Wärme eine treibende Wirkung des Gypses nicht eintritt. Kuchen aus Portlandcement, mit Gyps gemischt, nach dem Abbinden in Wasser gelegt und gekocht, zeigten hierbei keine Spur von Treiben. Parallelkuchen, in Wasser von 16 bis 18° gelegt, waren nach 4 Wochen vollständig zerstört, während die gekochten Kuchen, nachträglich in Wasser gelegt, nun erst nach etwa einem Jahre anfingen zu treiben. Es wurde nun weiter durch innigste Mischung reiner Kieselerde, Eisenoxyd und kohlensauren Kalks, Brennen bei Weissglut und darauf folgende Mahlung ein Cement der Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kieselerde . . . . . | 26,16 Proc. |
| Eisenoxyd . . . . . | 12,19 |
| Kalk . . . . . . . . | 61,65 |

hergestellt. Man brennt derartige, sehr wenig plastische Massen am besten, indem man mit Wasser eine Kugel daraus formt und diese mit einer zolldicken Hülle aus gewöhnlicher Portlandcement-Rohmasse umgibt. Die Massen sintern verschieden und der aus reinen Materialien hergestellte Cement findet sich nach dem Brennen in der Hülle, wie der Kern in der Nuss. Analog der von Michaëlis angenommenen Thonerdeverbindung konnte die Entstehung einer Verbindung



$$Fe_2O_3, 3CaO + 3CaSO_4$$

möglich sein, und es würde, um sämmtlichem Eisenoxyd die Möglichkeit zu geben, in diese Verbindung zu gehen, ein Zusatz von 38,7 Proc. Gyps erforderlich sein. Der erhaltene scharf gesinterte, sehr dunkle Cement, ohne Gypszusatz mit Wasser angemacht, band langsam ab und erhärtete ganz vorzüglich ohne Spur von Treiben, während die Mischung mit 38,7 Th. Gyps auf 100 Th. des Cements bereits nach kurzer Zeit starke Dehnung zeigte. Die Prismen zeigten, im Bauschinger-Apparat gemessen, folgende Zahlen:

| Erhärtungszeit | Dehnung in Millimeter bei 10 Centim. Prismenlänge | |
|---|---|---|
| | ohne Gyps | mit 38,7 Th. Gyps gemischt |
| 7 Tage | + 0,010 | + 0,050 |
| 28 „ | + 0,035 | + 0,210 |
| 90 „ | + 0,035 | + 0,300 |
| 170 „ | + 0,020 | + 0,385 |

Der mit Gyps gemischte Cement bedeckte sich nach einigen Monaten mit blättrigen Krystallen von Kalkhydrat. Welche chemischen Vorgänge diese Ausscheidung von Kalkhydrat bewirken, bleibt vorläufig unaufgeklärt. In den letzten 3 Monaten ist dieselbe weiter fortgeschritten und es hat eine Zerstörung des Probekörpers begonnen, welche in ihrer Erscheinung der treibenden Wirkung des Gypses im Kaolincement und gewöhnlichen Portlandcement viel ähnlicher ist, als dem Treiben, welches der Gypszusatz im Kalkaluminat bewirkt. Es findet ein Abblättern der Oberfläche und vollständige Zerstörung statt. Darnach ist es vorerst sehr fraglich, ob bei der treibenden Wirkung, welche ein grösserer Gypszusatz im Portlandcement hervorbringt, eine Doppelverbindung von Kalkaluminat und Kalksulfat mitwirkt oder ob krystallisirendes Kalkhydrat die Wirkung hervorbringt. Dass letzteres vollständig genügt, die stärkste Treibwirkung hervorzubringen, weiss jeder Fabrikant und hütet sich, die sogenannte Kalkgrenze zu überschreiten.

Bestimmung der Bindezeit von Portlandcement. Schiffner stellt folgende Anträge:

1. Der Verein möge dahin wirken, dass durch ein geeignetes Verfahren die Herstellung einer gleichmässigen und der Praxis möglichst nahe kommenden Mörtelconsistenz herbeigeführt werde, weil letztere die erste Bedingung für die einheitliche Ermittelung und Vergleichung der Bindezeit von Portlandcement ist.

2. Der Verein wolle principiell aussprechen und an geeigneter Stelle zur Geltung bringen, dass bei dem sehr wesentlichen Einfluss der Temperatur des Cements, der Luft und des Wassers auf die Abbindung des Portlandcementes die Bestimmung der Bindezeit nur dann von wirklich praktischem Werthe ist, wenn sie unter solchen Verhältnissen geschieht, die den Verhältnissen bei der Verwendung des Cements entsprechen.

Meyer beobachtete, dass in nach der Normenconsistenz angemachten Cementen die Temperatur stieg, dann aber unter Zimmertemperatur fiel. — Der Antrag wurde vertagt.

Tomeï untersuchte die Veränderung der Bindezeit beim Lagern von Portlandcement. Tabelle S. 729 zeigt, dass der Gypszusatz die Erscheinung des Rascherwerdens nicht unbedingt verhindern kann, und würde es somit nicht richtig sein, wenn die Fabriken, welche ohne Gyps langsam bindenden Cement erzeugen können, den kleinen Uebelstand des vorübergehenden Rascherwerdens gegen den viel grösseren des Gypszusetzens eintauschen wollten, denn der Gypszusatz bleibt immer nur ein Nothbehelf und dient nur zu oft dazu, Mängel in der Fabrikation zu verdecken. Daher ist es begreiflich, wenn in Frankreich heute noch ein Gehalt von mehr als 1 Proc. Schwefelsäure im Portlandcement beanstandet wird und die Käufer sich lieber mit dem schnellen Abbinden des Cementes abfinden; der Gypszusatz zum Cement ist daher in Frankreich nicht üblich. — Candlot mischte einen schellbindenden Portlandcement mit 3 Th. Sand und 13 Proc. Wasser. Diese Mischung band ebenfalls schnell ab. Nun mischte er denselben Cement mit 3 Th. Sand, welcher 3 Proc. Wasser enthielt und liess ihn 10 Minuten liegen

| Cement-Marke | Anfang der Bindezeit | | | | | | | | | Ende des Abbindens | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | frisch | Monate | | | | | | | | frisch | Monate | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 9 | 12 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 9 | 12 |
| Cement I in Tonne | 4,00 | 3,00 | — | 0,10 | 0,30 | 0,25 | 1,00 | 4,30 | 5,00 | 7,00 | 8,00 | — | 1,15 | 2,30 | 3,30 | 4,45 | 7,45 | 8,00 |
| Cement I im Sack . | 5,00 | 0,15 | 0,25 | 1,25 | 1,00 | 2,30 | 2,13 | 4,00 | 5,00 | 8,00 | 3,00 | 1,00 | 5,30 | 5,00 | 4,45 | 5,00 | 6,30 | 7,50 |
| Cement I mit 1/4 % Gyps . . . . . | 5,00 | 6,00 | — | 6,00 | 1,00 | 0,30 | 1,22 | 4,00 | 5,00 | 8,00 | 9,00 | — | 8,30 | 4,30 | 3,30 | 5,15 | 6,00 | 7,30 |
| Cement I mit 1/2 % Gyps . . . . . | 4,00 | 4,00 | 5,00 | 3,40 | 3,30 | — | 4,30 | 3,45 | 5,00 | 6,45 | 7,15 | 8,00 | 8,00 | 8,00 | — | 8,00 | 7,30 | 9,00 |
| Cement II . . . | 3,30 | — | 0,20 | — | — | 6,00 | — | 6,00 | 4,00 | 10,30 | — | 4,00 | — | — | 12,00 | — | 11,00 | 10,00 |
| Cement II . . . | 2,30 | 2,15 | 0,15 | 0,23 | — | 2,00 | — | — | — | 7,30 | 7,00 | 2,15 | 3,30 | — | 5,00 | — | — | — |
| Cement III . . . | 5,00 | — | — | 0.11 | — | 4,00 | — | 4,00 | 4,00 | 11,00 | — | — | 4,00 | — | 12,00 | — | 11,00 | 12,00 |
| Cement IV . . . | 4,30 | 5,00 | 5,30 | 0,20 | 0,14 | 0,18 | — | — | — | 10,00 | 10,00 | 11,00 | 3,15 | 2,30 | 2,30 | — | — | — |
| Cement V . . . | 4,30 | 4,00 | 3,00 | 5,00 | 5,45 | 0,40 | — | — | — | 8,30 | 8,30 | 8,00 | 9,00 | 10,30 | 1,45 | — | — | — |

**Die Zahlen vor dem Komma sind Stunden, hinter demselben Minuten.**

setzte dann die noch fehlenden 10 Proc. Wasser zu und mischte wie gewöhnlich. Der Mörtel war jetzt langsam bindend. — T o m e ï verwendete nur Cement, welcher rein in 8 Minuten abband:

1. Mit 13 Proc. Wasser und 3 Th. Normalsand band er in 15 Minuten und ergab:

Zugfestigkeit nach

| 7 Tagen | 28 Tagen | 5 Monaten |
|---|---|---|
| 10,9 Kilogrm. | 16,6 Kilogrm. | 23,0 Kilogrm. |

2. Der Normalsand mit 3 Proc. Wasser angefeuchtet und mit dem Cement gemischt, sodann 10 Minuten liegen lassen und dann mit den noch fehlenden 10 Proc. Wasser gemischt. Dieser Mörtel band erst nach 2 1/4 Stunde und zeigte dieselbe Festigkeit wie 1:

Zugfestigkeit nach

| 7 Tagen | 28 Tagen | 5 Monaten |
|---|---|---|
| 11,8 Kilogrm. | 16,7 Kilogrm. | 23,4 Kilogrm. |

Langsam bindender Cement ist unempfindlich gegen diese Behandlung.

E r h ä r t u n g d e s C e m e n t e s und seiner Sandmischungen in freier Luft. Bei der Zugfestigkeit der Sandmischungen bis zu 2 Jahren (s. Tabelle S. 730)

Proben von längerer Erhärtungsdauer.

| Alter der Proben | Erhärtung unter Wasser | | | | | | Erhärtung an der Luft | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Zugfestigkeit kg/qc | | | Druckfestigkeit kg/qc | | | Zugfestigkeit kg/qc | | Druckfestigkeit kg/qc | |
| | Rein | 1 : 3 | 1 : 6 | Rein | 1 : 3 | 1 : 6 | 1 : 3 | 1 : 6 | 1 : 3 | 1 : 6 |
| 7 Tage . . | 51,7 | 17,4 | 7,3 | 506 | 156 | 55 | 14,7 | 7,0 | 121 | 40 |
| 28 Tage . . | 62,4 | 22,4 | 10,5 | 714 | 236 | 81 | 17,6 | 11,3 | 186 | 61 |
| 90 Tage . . | 66,3 | 27,3 | 13,6 | 1032 | 328 | 118 | 41,5 | 24,4 | 288 | 106 |
| 180 Tage . . | 54,5 | 29,5 | 14,5 | 1175 | 358 | 151 | 31,9 | 27,8 | 334 | 163 |
| 270 Tage . . | 60,5 | 31,0 | 15,7 | 1146 | 363 | 158 | 33,6 | 24,5 | 346 | 176 |
| 1 Jahr . . | 59,0 | 33,6 | 15,4 | 1262 | 388 | 174 | 32,3 | 25,1 | 350 | 178 |
| 2 Jahr . . | 61,4 | 33,7 | 16,2 | 1225 | 400 | 167 | 35,5 | 35,4 | 382 | 228 |

sind die Verhältnisse durch die jeweilige Witterung am Prüfungstage bestimmt. Bei der Mischung 1 : 6 zeigt die Wassererhärtung den normalen Verlauf. Die Erhärtung im Freien zeigt aber eine ganz bedeutende Vermehrung der Zugfestigkeit, welche die der Mischung 1 : 3 nach 2 Jahren sogar erreicht. Dieses erfreuliche Resultat musste einen besonderen Grund haben und konnte nur die Kohlensäure eine so eingreifende Rolle spielen, indem sie eine Umwandlung des Kalkes des Cementes in kohlensauren Kalk bewirkte und so mit Hülfe der frei werdenden Kieselsäure eine innige Verkittung erzielte. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme, denn der Kalk des Portlandcementes in den Probekörpern 1 : 6 war fast vollständig in kohlensauren Kalk verwandelt worden, während bei den Probekörpern 1 : 3 höchstens die Hälfte des Kalkes sich mit Kohlensäure verband, jedenfalls wegen der ursprünglichen grösseren Dichte der Probekörper. Für die Anwendung des Portlandcementes ist nicht nur die Ausdehnung desselben bei Erhärtung im Wasser von grösster Bedeutung, sondern auch das Schwinden des Cementes und seiner Sandmischungen bei Erhärtung an der Luft. Es ist durchaus nicht zutreffend, dass bei allen Cementen ein gleiches Verhältniss zwischen der Ausdehnung bei der Wassererhärtung und dem Schwinden der Lufterhärtung anzunehmen ist, sondern die einzelnen Cemente des Handels verhalten sich hierin ganz verschieden. Es ist nur so viel im Allgemeinen anzunehmen, dass Cemente mit geringer Eigen- und Druckfestigkeit starken Volumenveränderungen beim Erhärten an der Luft ausgesetzt sind. Tabelle S. 731 zeigt die charakteristischen Eigenschaften von 7 verschiedenen Portlandcementen, A bis G, durchweg Handelswaare. Die beiden zuletzt aufgeführten Marken F und G zeigen sehr geringe Eigen- und Druckfestigkeit und sind ein Beispiel dafür, dass es dringend nothwendig war, die Druckfestigkeit mit in die Normen aufzunehmen und dass es sehr bedauerlich ist, dass den Proben mit reinem Cement so wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird. Es zeigt sich, dass diese beiden geringwerthigen Marken

| Bindezeit in Stunden | | Siebrückstand | | Zugfestigkeit | | | | | | | | | Druckfestigkeit | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Rein | | | 1:3 | | | 1:6 | | | Rein | | | 1:3 | | | 1:6 | | |
| | | | | Erhärtungsdauer in Tagen | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Anf. | Ende | 5000 Maschen | 900 Maschen | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 |
| 4 | 7 3/4 | 29,1 | 2,2 | 60,3 | 66,0 | 72,2 | 21,5 | 26,8 | 31,7 | 9,2 | 11,9 | 15,0 | 571,0 | 732,0 | 1090,4 | 159,3 | 240,9 | 305,0 | 56,6 | 87,2 | 118,6 |
| 3 1/4 | 8 | 26,6 | 5,1 | 50,0 | 54,0 | 63,3 | 20,7 | 25,8 | 33,4 | 8,0 | 11,1 | 15,8 | 404,0 | 520,0 | 846,0 | 124,0 | 200,0 | 252,0 | 47,6 | 67,2 | 117,6 |
| 5 1/2 | 10 | 27,2 | 4,2 | 55,5 | 63,8 | 72,8 | 21,5 | 28,2 | 32,4 | 9,0 | 13,6 | 15,4 | 530,0 | 650,0 | 1066,0 | 167,6 | 249,0 | 308,0 | 58,0 | 92,4 | 131,6 |
| 5 | 10 | 25,4 | 3,0 | 49,0 | 55,2 | 60,6 | 20,4 | 26,2 | 33,0 | 8,7 | 11,5 | 16,0 | 420,0 | 522,0 | 932,5 | 130,0 | 192,4 | 256,0 | 46,0 | 69,6 | 103,2 |
| 5 | 10 | 27,2 | 2,2 | 47,7 | 58,2 | 65,8 | 18,1 | 22,3 | 30,1 | 7,4 | 9,2 | 12,7 | 440,0 | 580,0 | 988,7 | 138,0 | 187,2 | 264,0 | 48,0 | 68,8 | 104,4 |
| 2 | 5 3/4 | 26,8 | 4,7 | 28,9 | 34,3 | 45,1 | 12,1 | 18,2 | 28,0 | 4,9 | 8,7 | 14,4 | 160,0 | 184,0 | 370,0 | 88,4 | 120,0 | 184,0 | 25,6 | 52,4 | 89,6 |
| 1/4 | 4 | 19,5 | 1,5 | 30,3 | 34,4 | — | 14,6 | 18,6 | — | 8,5 | 8,3 | — | 184,0 | 261,6 | — | 98,8 | 140,0 | — | 44,8 | 53,2 | — |

| | Lufterhärtung | | | | | | Wassererhärtung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Reiner Cement | | | Normal-Mischung 1 : 3 | | | Reiner Cement | | | Normal-Mischung 1 : 3 | | |
| Tage | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 | 7 | 28 | 90 |
| | alle Zahlen minus | | | | | | alle Zahlen plus | | | | | |
| A gewöhnliche Mahlung | 0,055 | 0,121 | 0,134 | 0,019 | 0,034 | 0,086 | 0,021 | 0,037 | 0,048 | 0,006 | 0,012 | 0,033 |
| A gröber gemahlen | 0,056 | 0,106 | 0,160 | 0,010 | 0,043 | 0,060 | 0,027 | 0,027 | 0,003 | 0,012 | 0,017 | 0,020 |
| B | 0,101 | 0,188 | 0,260 | 0,025 | 0,074 | 0,128 | 0,003 | 0,013 | 0,010 | 0,005 | 0,033 | 0,035 |
| C | 0,075 | 0,118 | 0,175 | 0,015 | 0,020 | 0,068 | 0,005 | 0,020 | 0,010 | 0,030 | 0,005 | — 0,030 |
| D | 0,055 | 0,125 | 0,185 | 0,015 | 0,073 | 0,090 | 0,005 | 0,012 | 0,019 | 0,005 | 0,010 | 0,005 |
| E | 0,045 | 0,120 | 0,175 | 0,028 | 0,075 | 0,110 | 0,027 | 0,048 | 0,035 | 0,007 | 0,035 | 0,043 |
| F | 0,117 | 0,252 | 0,321 | 0,032 | 0,072 | 0,120 | 0,035 | 0,035 | 0,053 | 0,015 | 0,020 | 0,019 |
| G | 0,125 | 0,234 | — | 0,045 | 0,058 | — | 0,025 | 0,035 | — | 0,013 | 0,020 | — |

F und G auch ganz aussergewöhnlich grosses Schwinden zeigen, welches jede Verwendung zu Putz, zum Versetzen von Hausteinen und dergleichen fast unmöglich macht. Aus diesem ungemein grossen Schwinden erklärt sich das Rissigwerden so sehr vieler Putzflächen, Kunststeine und Platten, welche an den Oberflächen stets sandarme Mischungen, wenn nicht reinen Cement erhalten. Es wird somit die Vorliebe für wirklich gute Cementmarken für derartige Arbeiten aus diesem Gesichtspunkte erklärt. Wie der Sandgehalt auf dies Schwinden einwirkt, zeigt folgende Tabelle; es ist ein ganz gleichmässiges Abnehmen des Schwindens mit dem steigenden Sandgehalt.

**Schwindung beim Erhärten an der Luft von verschiedenen Mischungs-Verhältnissen.**

| Mischungs-Verhältniss | Erhärtungsdauer | | |
|---|---|---|---|
| | 7 Tage | 28 Tage | 90 Tage |
| 1 Cement + 0 Sand . . . . | — 0,026 | — 0,093 | — 0,118 |
| 1 „ + 1 „ . . . . | 0,037 | 0,050 | 0,087 |
| 1 „ + 2 „ . . . . | 0,035 | 0,030 | 0,065 |
| 1 „ + 3 „ . . . . | 0,025 | 0,035 | 0,060 |
| 1 „ + 6 „ . . . . | 0,025 | 0,025 | 0,045 |

Die letzte Tabelle (S. 733) gibt ein Bild, wie sich der abwechselnd nass und trocken liegende erhärtete Cement verhält. Wir sehen daraus, dass der 90 Tage im Wasser liegende Cement grössere Volumenänderungen zeigt, als derjenige, welcher erst 90 Tage an der Luft lagerte, und mag da die Einwirkung der Kohlensäure aus der Luft maassgebend sein. Es kommen aber in beiden Fällen nach einiger Zeit Constante heraus, die im Vergleich mit den von Schumann für Sandsteine gefundenen Zahlen ergeben, dass der Cement bei dieser Art der abwechselnden Anfeuchtung und Austrocknung sich wie die besten Sandsteine verhält, selbstverständlich eine gute Cementmarke vorausgesetzt. — Die Untersuchungen über Volumenänderungen ergeben somit, dass die wiederholte Mahnung, einen Portlandcement nicht nur nach den Normen zu beurtheilen, volle Berechtigung hat. Wirklich gute Cemente bieten keinerlei Bedenken bei ihrer Anwendung an der Luft, besonders in Sandmischungen und bei sachgemässer Behandlung.

Prüssing hatte ein ziemlich grosses Magazin voll Cement gemahlen; derselbe hatte 8 bis 10 Stunden Abbindezeit und zeigte auch beim Anmachen eine kaum merkliche Temperaturerhöhung. Der Cement blieb im Magazin ruhig liegen. Als man ihn nun nach 3 Monaten angriff, da band er mit einem Male in 10 bis 15 Minuten ab.

Bührig beobachtete derartige Fälle bei bedeutenden Lieferungen an die Regierung. Der Portlandcement bindet durchschnittlich sehr

Die 90 Tage alten Probekörper wurden abwechselnd je 14 Tage an der Luft oder im Wasser weiter erhärten lassen. (Die Zahlen geben die jeweilige Differenz an.)

| Mischungs-Verhältniss | Bis 90 Tage Schwindung | Luft 14 Tage | Wasser 14 Tage | Luft 14 Tage | Wasser 14 Tage | Luft 14 Tage | Wasser 14 Tage |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reiner Cement bis 90 Tage im Wasser erhärtet . . . . | + 0,048 | — 0,100 | + 0,065 | — 0,080 | + 0,071 | — 0,074 | + 0,069 |
| 1 Cement : 3 Sand ebenfalls 90 Tage im Wasser erhärtet . . . . . . . . | + 0,033 | — 0,043 | + 0,020 | — 0,030 | + 0,022 | — 0,026 | + 0,025 |
| Reiner Cement bis 90 Tage an der Luft erhärtet . . . . | + 0,143 | — | + 0,008 | — 0,036 | + 0,038 | — 0,056 | + 0,040 |
| 1 Cement : 3 Sand ebenfalls 90 Tage an der Luft erhärtet . . . . . . . . | + 0,086 | — | + 0,004 | — 0,025 | + 0,009 | — 0,012 | + 0,020 |

langsam ab: 6 bis 8 Stunden, das Schnellste sind 4 Stunden. Nach einem halben Jahre bindet er etwa in 15 Minuten ab.

Prüssing sen. hat dieselbe Erscheinung beobachtet. Der Cement, der frisch in 8 Stunden abband, band nach 3 Monaten Lagerung in ungefähr einer Viertelstunde ab. Er hat dann den Cement ruhig liegen lassen und nach abermals 3 Monaten war er wieder langsam bindend. Er hat verschiedentlich beobachtet, dass nicht blos die Temperatur von Einfluss auf die Abbindezeit des Cementes ist, sondern auch die Beschaffenheit der Atmosphäre in Betreff ihrer elektrischen Spannung. Er hat z. B. bei Gewitterluft ganz auffallende Veränderungen gefunden.

R. Dyckerhoff theilt als weiteren Beitrag, wie stark Cementmörtel an der Luft durch die Wirkung der Kohlensäure erhärtet, die Festigkeitszahlen der Mörtel von 1 bis 10 Th. Sand eines Cements mit, welcher bei der Normenprobe 23,6 Kilogrm. Zug- und 232,0 Kilogrm. Druckfestigkeit ergab. Die Proben erhärteten eine Woche im Wasser und dann bis zu 5 Jahren allen Unbilden der Witterung ausgesetzt im Freien. Nach 5 Jahren hatte der Mörtel 1 Cement : 1 Sand 69,1 Kilogrm. und der Cementkalkmörtel 1 Cement : 1 Kalk : 10 Sand noch 36,9 Kilogrm. Zugfestigkeit erreicht. Als Kalk wurde hydraulischer Kalk von Beckum, als Sand Rheinsand durch 5 Millim. abgesiebt verwendet.

**Festigkeit von Cementmörteln nach längerer Erhärtung im Freien.**

| Mörtel-Mischung in Gewichtstheilen | Zugfestigkeit kg/qc | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 Woche | 4 Wochen | 13 Wochen | 26 Wochen | 1 Jahr | 2 Jahre | 3 Jahre | 4 Jahre | 5 Jahre |
| 1 Cement : 1 Sand | 25,5 | 27,4 | 41,4 | 41,9 | 45,5 | 62,3 | 61,5 | 63,3 | 69,1 |
| 1 „ : 2 „ | 22,2 | 26,5 | 38,3 | 39,1 | 42,4 | 55,2 | 58,1 | 59,3 | 64,3 |
| 1 „ : 3 „ | 18,6 | 23,4 | 34,5 | 35,4 | 36,6 | 50,9 | 46,2 | 56,3 | 57,9 |
| 1 : 6 + 1/2 Kalkhydrat | 10,9 | 18,1 | 22,8 | 28,0 | 32,2 | 42,3 | 41,3 | 43,5 | 51,0 |
| 1 : 8 + 3/4 „ | 7,1 | 13,7 | 19,7 | 24,8 | 28,5 | 37,9 | 35,0 | 39,2 | 44,5 |
| 1 : 10 + 1 „ | 5,4 | 11,6 | 17,0 | 21,3 | 23,4 | 34,4 | 31,2 | 36,0 | 36,9 |

Die Wirkung der Magnesia in gebranntem Cement wird besonders eingehend behandelt. R. Dyckerhoff verweist auf seine früheren Versuche. (J. 1892. 650.) Es wird bestätigt, dass 3 bis 3,5 Proc. Magnesia noch nicht schädlich wirken. Schott hält selbst 5 Proc. für unschädlich. R. Dyckerhoff hat, um den Einfluss eines höheren oder geringeren Kalkgehaltes bei gleichem Magnesiagehalt des Cements kennen zu lernen, vier Cemente hergestellt mit 17,8 Proc. Magnesia, bei denen das Verhältniss des Silicatantheils zum Kalk betrug 1 : 2,0, 1,8, 1,6 und 1,2. Die drei ersten Cemente haben so stark getrieben, dass die Festigkeit des Mörtels 1 Cement : 3 Sand nach 4 bis 5 Jahren auf Null zurückgegangen war. Der Cement mit dem Coëfficienten 1,2 hatte nach 3 Jahren 15,6 Kilogrm., nach 4 Jahren 14,1 Kilogrm. Festigkeit. Die Ausdehnung der drei ersten Cemente betrug bei dem Mörtel 1 : 3, nach 4 Jahren jeweils mehrere Tausend Millimeter (auf 100 Meter berechnet), bei dem vierten Cement nur 166 Millim. Das spec. Gewicht der drei ersten Cemente betrug 3,25, dasjenige des vierten 3,05. Bei den drei ersten Cementen war also die Magnesia in gesintertem Zustande, bei dem vierten dagegen, wie sein geringes spec. Gewicht aufweist, nicht. Denn dieser Cement konnte wegen seines hohen Silicatgehalts nicht bis zur Sinterung gebrannt werden. Desshalb konnte die Magnesia auch nicht die schädliche Wirkung ausüben. Dieser Cement verhielt sich ähnlich wie Romancement, bei welchem selbst ein hoher Magnesiagehalt nicht schädlich wirkt. So z. B. nimmt ein Romancement mit 15,6 Proc. Magnesia und 3,03 spec. Gew. bis zu 4 Jahren ohne Rückgang an Festigkeit zu und ist seine Ausdehnung zwar etwas stärker, als bei Portlandcement, beträgt aber nach 4 Jahren doch nur 62 Millim. (auf 100 Meter berechnet). Schliesslich wird folgender Antrag angenommen: „Die Versammlung nimmt davon Kenntniss, dass die Magnesia-Commission ermittelt hat, dass ein Gehalt von 5 Proc. Magnesia in gebranntem Cement nach zweijähriger Untersuchungsdauer zu keinerlei Bedenken Anlass gibt, und schliesst sich dieser Ansicht an.“

Ueber die Wirkung der Magnesia in Portlandcement gibt L. Erdmenger [1]) einen ausführlichen Bericht; er empfiehlt die Kochprobe unter Druck zur Beurtheilung derartiger Cemente. Die Versuche bestätigen, dass hoher Magnesiagehalt schädlich ist; es kann aber nicht gesagt werden, dass diese Schädlichkeitsgrenze bei etwa 4 Proc. liegt. Magnesia kann den Kalk im Cement nicht gleichwerthig vertreten. Erdmenger zeigt, dass es gleichbedeutend ist mit der Absicht, hochthonigen Cement zu erzeugen, wenn man von einem normalen basischen Portland-Cementcoëfficienten ausgeht Kalk : Säure z. B. von dem vorgeschlagenen Coëfficienten 1,85 und darin Theile von CaO durch MgO ersetzt. Der Charakter des Cements wird dann um so thoniger, je höher man den MgO-Gehalt steigen lässt bei fortwährender Beibehaltung des Coëfficienten 1,85 $\left(\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + R_2O_3}\right)$ bis man schliesslich, und zwar schon ziemlich bald, nur noch Zerfallenes bekommt. Es stellte sich heraus, dass Mischungen nach dem Coëfficienten 1,93 günstiger sind, als solche nach 1,85. Es ist desshalb von dem Coëfficienten 1,85 abgewichen und dafür von dem basischen Coëfficienten 1,93 $\left(\frac{CaO}{SiO_2 + R_2O_3}\right)$ ausgegangen, welches Verhältniss möglichst annähernd in den Cementzusammensetzungen immer festgehalten ist. Von den zunächst geprobten, eine zusammengehörige Versuchsreihe bildenden 14 Cementen folgt nur die Zusammensetzung nach den wesentlichen Bestandtheilen folgender fünf Cemente. Die Zusammensetzungen der neun übrigen Zwischenstufen wurden danach berechnet.

| | Nr. 1: | Nr. 4: | Nr. 7: | Nr. 10: | Nr. 13: |
|---|---|---|---|---|---|
| | 63,5 CaO | 61,4 CaO | 60,0 CaO | 57,0 CaO | 52,0 CaO |
| | 0,8 MgO | 4,6 MgO | 6,4 MgO | 11,5 MgO | 19,2 MgO |
| | 23,1 $SiO_2$ | 22,4 $SiO_2$ | 22,0 $SiO_2$ | 20,8 $SiO_2$ | 19,0 $SiO_2$ |
| | 10,1 $R_2O_3$ | 9,6 $R_2O_3$ | 9.2 $R_2O_3$ | 8.7 $R_2O_3$ | 8.0 $R_2O_3$ |
| bas. Coëffic. $\frac{CaO}{Säure}$ = | 1,91 | 1,92 | 1,955 | 1,93 | 1,92 |
| bas. Coëffic. $\frac{CaO + MgO}{Säure}$ = | 1,94 | 2,06 | 2,13 | 2,32 | 2,64 |

| Nr. des Cements | Zugfestigkeiten bei 1 Cement : 3 Sand nach den Normen eingeschlagen, in Kilogrm. für 1 Quadratcentim. nach | | | | | | Der Cement enthielt Magnesia |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 Woche | 4 Woch. | 13 Woch. | 25 Woch. | 50 Woch. | 90 Woch. | Proc. |
| 1 | 18,0 | 22,5 | — | 26,3 | 34,1 | 37,8 | 0,8 |
| 2 | 15,5 | 23,4 | — | 28,0 | 33,0 | 36,1 | 3,8 |
| 3 | 14,8 | 20,0 | 28,3 | 29,7 | 30,5 | 33,1 | 4,1 |
| 4 | 14,3 | 20,1 | 22,8 | 25,8 | 28,3 | 32,4 | 4,6 |
| 5 | 13,5 | 19,4 | — | 27,3 | 29,6 | 31,0 | 5,0 |
| 6 | 13,6 | 16,9 | 21,5 | 25,8 | 32,0 | 31,3 | 5,7 |

1) Bericht über Untersuchungen betr. die Wirkung der Magnesia im Portlandcement (Hannover 1893).

| Nr. des Cements | Zugfestigkeiten bei 1 Cement : 3 Sand nach den Normen eingeschlagen, in Kilogrm. für 1 Quadratcentim. nach | | | | | | Der Cement enthielt Magnesia |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 Woche | 4 Woch. | 13 Woch. | 25 Woch. | 50 Woch. | 90 Woch. | Proc. |
| 7 | 11,0 | 18,5 | 22,0 | 27,0 | 32,7 | 30,4 | 6,4 |
| 8 | 17,6 | 20,8 | 30,0 | 30,5 | 29,8 | 26,0 | 7,6 |
| 9 | 11,0 | 16,5 | — | 20,8 | 22,5 | 20,0 | 9,1 |
| 10 | 11,2 | 15,0 | 14,5 | 18,0 | 22,3 | 18,3 | 11,5 |
| 11 | 14,0 | 17,5 | 21,3 | 22,5 | 19,4 | 16,8 | 13,2 |
| 12 | 12,1 | 14,8 | 18,8 | 16,6 | 15,0 | 13,0 | 15,4 |
| 13 | 9,0 | 12,4 | 13,2 | 16,1 | 13,0 | 11,4 | 19,2 |
| 14 | 6,0 | 10,0 | 13,0 | 14,1 | 11,1 | 8,4 | 23,3 |

Es wurden dann Probekörper aus den Mischungen 1 Cement : 3 Sand nach einem durchschnittlichen Erhärtungsalter von 3 Tagen dieser Prüfeweise unterworfen, und zeigten nachher beim Zerreissen folgende Ergebnisse (nach sechsstündigem Kochen [1]) auf den angegebenen Atmosphärendrucken):

| Cement Nr. | Bei 3 Atm. | Bei 6 Atm. | Bei 10 Atm. | Bei 20 Atm. |
|---|---|---|---|---|
| 1. mit 0,8 Proc. MgO | 12,0 kg | 20,0 kg | 27,5 kg | 32,3 kg |
| 2. „ 3,8 „ „ | 10,0 „ | 18,0 „ | 33,0 „ | 23,5 „ |
| 4. „ 4,6 „ „ | 9,0 „ | 17,0 „ | 28,0 „ | 23,0 „ |
| 6. „ 5,7 „ „ | 9,0 „ | 14,0 „ | 18,5 „ | schon stark angekocht |
| 7. „ 6,4 „ „ | 6,0 „ | 11,5 „ | schon angekocht, an den Kanten Risse | zerkocht und mürbe |
| 9. „ 9,1 „ „ | schon stärkere Risse | schon stärker angekocht gequollen und mürbe | zerkocht und stark gequollen | stark gequollen, ganz zerkocht und mürbe |
| 10. „ 11,5 „ „ | starke Risse | | | |
| 11. „ 13,2 „ „ | stark gequoll. | | | |
| 12. „ 15,4 „ „ | stark gequollen und zerkocht | zerkocht und stark gequollen | | |

Geglühte Magnesia wird durch Kochen mit Wasser in offenen Gefässen langsam hydratisirt, innerhalb 8 Tagen erst zu $^2/_3$. Im Hochdruckdampfapparat erzielte man bei 5 Atm. nach 8 Stunden und bei 10 Atm. nach 4 Stunden, bei 15 Atm. nach 2 Stunden und bei 25 Atm. bereits nach einstündigem Kochen die volle bezw. fast volle Hydratisation der MgO. Damit ausgeführte Versuche ergaben, dass sowohl CaO als auch MgO, stark gebrannt, später quellen und klüften, und, im Cement in diesem Zustande enthalten, Treiben bewirken, dass aber beim Kalk dieser

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 553 u. 786.

Quellungs- und Aufreibungsprocess sogleich vor sich geht, dagegen bei bis zur Sinterglut gebrannter Magnesia aber erst (auf kaltem Wege) nur ganz allmählich und somit erst nach monatelanger Zeit sich vollendend und daher bereits erhärteten Portlandcementmörtel wieder auseinandertreibend. Haben Kalk wie Magnesia sich aber genügend gewässert und abgestumpft, so bewirkt weder das Kalkpulver noch das Magnesiapulver ein Treiben, wenn sie dann erst in das Pulver der Portlandcementsubstanz eingeführt werden. Also weder Kalkhydrat noch Magnesiahydrat bewirken Treiben, wohl aber Aetzkalk und Aetzmagnesia; ersterer sogleich, die andere jedoch erst nach Monaten und Jahren, entsprechend dem Zeitverlauf ihres Hydratisirungsprocesses.

Verhalten der Magnesiacemente. F. Kawalewski[1]) beobachtete mehrere Cemente mit 17 bis 24 Proc. Magnesiagehalt; er legt das Hauptgewicht auf die Verhältnisse $\frac{CaOMgO}{Al_2O_3Fe_2O_3SiO_2}$ und $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ und meint, dass die Zerstörungsursache der Cemente nicht auf den Gehalt an Magnesia, sondern vielmehr auf die chemische Zusammensetzung derselben zurückzuführen ist. Er empfiehlt die Cementklinker auf einem Steinbrecher vorzubrechen, so dass alle Klinker direct aus dem Ofen zum Brecher gebracht, hier je nach dem Grade des Brandes mit Wasser angefeuchtet und sofort zerkleinert werden. Am Brecher steht ein Elevator, der das gebrochene Gut hebt und auf ein Transportband wirft, womit es nach den anstossenden Silos gelangt. Es müssen drei Silos vorhanden sein; im ersten werden gebrochene Steine eingefüllt, im zweiten lagert der Cement ab und aus dem dritten Silo wird der Schotter zu den Mühlen gebracht. Der Umstand, dass die Klinker angefeuchtet gebrochen werden, ermöglicht es, dass das Wasser auch mit den weniger gebrannten Stückchen in Berührung kommt; die schwach gebrannten Theile saugen die Feuchtigkeit an, durch Wasseraufnahme erwärmt sich der freie Kalk im Klinker und da der Schotter immer auf einen Haufen im Silo fällt, so entwickelt sich eine Hitze in dem Haufen bis zu 70 bis 80$^0$, das wenige Wasser zertheilt sich in Dampf, durchdringt den Haufen feingebrochenen Schotters durch und durch und hydratisirt hierbei in kürzester Zeit den frei vorhandenen Kalk. Durch die Hitze im Haufen verdunstet die Feuchtigkeit wieder und der Schotter wird vollständig trocken.

Die Prüfung der Cemente auf Volumbeständigkeit durch die Heisswasserprobe wird von W. Maclay[2]) und W. Michaëlis[3]) empfohlen.

Den Einfluss der Temperatur auf die Abbindezeit des Portlandcementes prüfte Golinelli[4]) an sieben verschiedenen Cementproben.

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 576 u. 1227.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 262.
3) Thonindustrieztg. 1893 S. 340 u. 1342.
4) Thonindustrieztg. 1893 S. 115.

| I. Temperatur des Wassers und der Luft = 16°. Wasserverbrauch = 30 Proc. | II. Temperatur des Wassers = 21°, der Luft = 30°. Wasserverbrauch = 32 Proc. | III. Temperatur des Wassers und der Luft = 16°. Wasserverbrauch verschieden. |
|---|---|---|
| Nr. 1 4 St. | 0 St. 10 M. | 3 St. 45 M., 29 Proc. W. |
| „ 2 10 „ | 5 „ | 9 „ 30 „ 28 „ „ |
| „ 3 2 „ 10 M. | 0 „ 16 „ | 0 „ 38 „ 29 „ „ |
| „ 4 8 „ 24 „ | 0 „ 33 „ | 8 „ 5 „ 29½ „ „ |
| „ 5 2 „ 10 „ | 0 „ 20 „ | 4 „ 5 „ 31½ „ „ |
| „ 6 2 „ | 0 „ 15 „ | 2 „ 30 „ „ |
| „ 7 2 „ 30 „ | 0 „ 10 „ | — |

Die Bestimmungen unter Versuchsreihe III wurden zur Controle der Versuchsreihe I nach mehrmonatlicher Lagerung der Cementproben gemacht. Es sollten dadurch auch etwaige Veränderungen in den Abbindezeiten festgestellt werden. Bei Marke 3 begegnen wir der schon oftmals beobachteten Erscheinung, dass gewisse Cemente, gerade entgegen dem gewöhnlichen Verhalten, durch Lagern langsamer zu werden (vgl. S. 732), eine wesentliche Beschleunigung ihrer Abbindezeit erfahren (vgl. J. 1880, 512; 1881, 521).

Einfluss der Temperatur auf die Abbindeverhältnisse hydraulischer Bindemittel. L. Tetmajer[1]) fand, dass verschiedenartige Portlandcemente durch wechselnde Temperaturen auch verschiedenartig beeinflusst werden und es somit kaum möglich werden dürfte, selbst für „Portlandcement“ ein allgemein giltiges Gesetz aufzustellen, welches gestatten würde, die den wechselnden Temperaturen entsprechenden Aenderungen der Abbindeverhältnisse von vornherein zahlenmässig festzustellen. Für Portlandcemente gleicher Abkunft oder solche physikalisch-chemisch ähnlicher Beschaffenheit erscheinen indessen die gesetzmässigen Abhängigkeitsverhältnisse der Temperatur zum Erhärtungsbeginne und zur Bindezeit ähnlich geartet, sodass die Möglichkeit vorliegt, von den bei bestimmter Temperatur erhobenen Erhärtungszuständen eines Portlandcementes auf rechnerischem Wege auf die gleichnamigen Zustände anderer Temperaturen zu schliessen. Für einzelne Portlandcementmarken ist es in der That gelungen, die Abhängigkeitsverhältnisse der Temperatur zum Erhärtungsbeginne und zur Bindezeit mit einer Genauigkeit festzustellen, die gestattet, innerhalb der Beobachtungsfehler die verschiedenen Temperaturen entsprechenden Erhärtungsbeginne und Bindezeiten voraus zu bestimmen. Trägt man nämlich in einer Versuchsreihe die den gewählten Temperaturen entsprechenden Erhärtungsanfänge und Bindezeiten in ein orthogonales Coordinatensystem, wählt als Abscissen die Temperaturen, als Ordinaten die zugehörigen Erhärtungsanfänge und Bindezeiten, so erhält man für jedes Bindemittel zwei stetige Linienzüge, die sich, wie folgen-

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 188.

des Beispiel zeigt, oft unschwer in ein algebraisches Gewand kleiden lassen.

1. Chemische Zusammensetzung.

$SiO_2$ = 24,16 Proc.; $Al_2O_3$ = 8,29 Proc.; $Fe_2O_3$ = 2,17 Proc.; CaO = 59,44 Proc.; MgO = 1,42 Proc.; $CaCO_3$ = 1,32 Proc.; $CaSO_4$ = 2,03 Proc.; $K_2O$ + Dif. = 1,02 Proc.

2. Gewichtsverhältnisse.

Specifisches Gewicht: 3,05; Glühverlust: 1,6 Proc.; Litergewicht lose: 1,15 Kilogrm.; eingerüttelt: 1,91 Kilogrm.

3. Volumenbeständigkeitsverhältnisse.

Darr-, Dampfdarr-, Glüh- und Kochprobe bestanden.

4. Mahlungsfeinheit.

Rückstand am 900 Sieb: 0,1 Proc.; am 4900 Sieb: 16,7 Proc.

5. Normenfestigkeit.

Nach 7 Tagen: Zug: 14,5 Kilogrm., Druck: 137,0 kg/qc.
Nach 28 Tagen: Zug: 20,1 Kilogrm., Druck: 199,3 kg/qc.

6. Abbindeverhältnisse.

Bezeichnet:
c die Temperatur der Luft, somit auch diejenige des erhärtenden Cementbreies in °;
$t_0$ die Zeit bis zum Eintritt des Erhärtungsbeginnes;
t die Zeit bis zum Eintritt der Abbindung (Bindezeit) (beide in Centesimalstunden), so wird $t_0$ und t ausgedrückt durch:

$$t_0 = \frac{90,0}{4,0 + c} - 1,5 \text{ und } t = \frac{244,7}{6,1 + c} - 1,8.$$

Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der directen Beobachtung und der Berechnung des Erhärtungsbeginnes und der Bindezeit nach vorstehenden Formeln:

| Temperatur | Erhärtungsbeginn | | | | Bindezeit | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtet | | berechnet | | beobachtet | | berechnet | |
| | Std. | Min. | Std. | Min. | Std. | Min. | Std. | Min. |
| 50° | 0 | 10 | 0 | 10 | 2 | 30 | 2 | 33 |
| 45 | 0 | 15 | 0 | 20 | 3 | 0 | 2 | 59 |
| 40 | 0 | 30 | 0 | 32 | 3 | 30 | 3 | 30 |
| 35 | 0 | 45 | 0 | 48 | 4 | 0 | 4 | 08 |
| 30 | 1 | 0 | 1 | 08 | 5 | 0 | 4 | 58 |
| 25 | 1 | 30 | 1 | 36 | 6 | 10 | 6 | 04 |
| 20 | 2 | 15 | 2 | 15 | 7 | 30 | 7 | 34 |
| 15 | 3 | 30 | 3 | 14 | 10 | 0 | 9 | 48 |
| 10 | 5 | 0 | 4 | 56 | 13 | 0 | 12 | 48 |
| 5 | 9 | 0 | 8 | 30 | 20 | 0 | 20 | 14 |
| 0 | 21 | 0 | 21 | 0 | 38 | 0 | 38 | 18 |

Zur Analyse von Portlandcement behandelt A. Heiser[1]) die Probe mit Salzsäure, verdunstet zur Trockne, nimmt in saurem Wasser auf, oxydirt das Filtrat mit Salpetersäure, fällt Eisenoxyd und Thonerde

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 1086.

mit Ammoniak, löst den Niederschlag und fällt nochmals, um Magnesia völlig zu trennen, fällt dann Kalk und Magnesia in bekannter Weise.

Cementprüfung. Th. B. Stillman[1]) bespricht die Untersuchungsverfahren für Cement in Amerika; die Analyse zweier Cemente ergab

| | Cement von Burham | Saylor |
|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . . . | 21,70 | 21,25 |
| $Al_2O_3$ . . . . . . | 6,82 | 4,21 |
| $Fe_2O_3$ . . . . . . | 2,37 | 8,25 |
| CaO . . . . . . | 62,26 | 61,25 |
| MgO . . . . . . | 1,48 | 1,50 |
| $K_2O$ . . . . . . | 1,84 | 1,01 |
| $Na_2O$ . . . . . . | 0,98 | 0,99 |
| $SO_3$ . . . . . . | 1,20 | 1,38 |
| $CO_2$ . . . . . . | 1,30 | — |

Analysen englischer und amerikanischer Cemente von der Chicago-Ausstellung[2]):

Brooks & Shoobridge (England):

| | |
|---|---|
| Kalk . . . . . . . . . . . | 57,68 Proc. |
| Kieselsäure . . . . . . . . | 22,74 |
| Thonerde und Eisen . . . . | 11,44 |
| Schwefelsäure . . . . . . . | 0,60 |
| Magnesia . . . . . . . . . | 0,51 |
| Alkalien . . . . . . . . . | 0,63 |
| Kohlensäure . . . . . . . . | 3,50 |
| Rückstand . . . . . . . . | 0,53 |
| Wasser . . . . . . . . . | 1,90 |
| Verlust . . . . . . . . . | 0,41 |

Knight, Beavan & Sturge (England):

| | |
|---|---|
| Kalk . . . . . . . . . . . | 61,38 Proc. |
| Gebundene Kieselsäure . . . | 19,75 |
| Thonerde . . . . . . . . . | 7,48 |
| Eisen . . . . . . . . . . | 5,01 |
| Schwefelsäure . . . . . . . | 0,97 |
| Magnesia . . . . . . . . . | 1,28 |
| Alkalien . . . . . . . . . | 0,75 |
| Freier Thon . . . . . . . . | 0,65 |
| Wasser und Kohlensäure . . . | 2,92 |

Giant Works (Amerika):

| | |
|---|---|
| Kalk . . . . . . . . . . . | 60,13 Proc. |
| Kieselsäure . . . . . . . . | 22,90 |
| Thonerde und Eisen . . . . | 12,10 |
| Alkalien, Magnesia, Schwefelsäure | 4,20 |

Portlandcement. R. und W. Fresenius[3]) stellen für normale deutsche Portlandcemente folgende Grenzwerthe auf:

1. Specifisches Gewicht im ungeglühten Zustande mindestens 3,00;
2. Specifisches Gewicht im geglühten Zustande mindestens 3,12;
3. Glühverlust höchstens 3,4;

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 15 S. 181.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 764.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 433.

4. Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 Grm. Cement nicht über 7,2 Kubikcentim. $^1/_{10}$-Normalsäure;

5. Verbrauch an übermangansaurem Kali für 1 Grm. Cement nicht über 2,8 Milligrm.;

6. Gehalt an Magnesia nicht über 3 Proc.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Cement u. dgl. festen Stoffen bringen L. Erdmenger und Ch. Mann[1]) 25 oder 50 Grm. der Probe in ein 50-Kubikcentim.-Kölbchen und lassen aus einer mit einem Wasserkühlmantel versehenen Bürette Wasser oder Terpentinöl bis zur Marke zufliessen.

Cementprüfung. Böhme[2]) zeigt durch Untersuchung von 116 Cementproben, dass die Prüfung auf Zugfestigkeit allein keinen Maassstab für die Werthstellung und Beurtheilung der Cemente geben kann.

Zur Herstellung von Cementmörtel wird nach F. L. Smidth & Cp. (D. R. P. Nr. 66 378) gewöhnlicher Cement (Portlandcement, Romancement u. dgl.) mit einem Magermittel, z. B. Sand, trocken vermahlen und das so erzeugte Mahlgut mit einem Magermittel (Sand, Kies u. dgl.) gemischt.

Zur Bearbeitung von Cementmörtel wird nach O. Böcklen (D. R. P. Nr. 66 415) der mit Sand o. dgl. versetzte und angefeuchtete Cementmörtel einem hohen Druck unter gleichzeitiger seitlicher Verschiebung der einzelnen Körner ausgesetzt. (Nicht neu.)

Mischmaschine für Cementmörtel von Gauhe, Gockel & Cp. (D. R. P. Nr. 67 421) und A. Kunz (D. R. P. Nr. 70 156 und 71 321).

Das elastische Verhalten der Mörtel und Mörtelmaterialien untersuchte E. Hartig[3]). Als Elasticitätsmodul für Cementmörtel findet er 257 000 k/qc, also erheblich höheren Werth, als bisher angenommen wurde. Zusatz von Sand erhöht den Elasticitätsmodul, ein weiterer Zusatz von Steinschlag wird in gleichem Sinne wirken, so dass Cementbeton voraussichtlich noch einen höheren Elasticitätsmodul haben wird.

Sandcement. Nach Smidth & Cp. (D. R. P. Nr. 71 106) wird Cement mit einem Magermittel, vornehmlich Sand, gemischt und die Mischung in trockenem Zustande vermahlen. Das Mahlgut wird dann direct an Stelle des reinen Cements für die Herstellung von Kunst- und Baugegenständen verwendet.

Reinfarbige Gegenstände aus Cement. Um eine nachträgliche Einwirkung von Kohlensäure auf die Oberfläche der Cementkörper bezw. die damit zusammenhängende Verfärbung vollkommen auszuschliessen, wird nach W. Olschewsky (D. R. P. Nr. 68 638) der Cementmasse bereits vor der Verarbeitung Kohlensäure im Ueberschuss zugeführt. Dies kann geschehen durch Imprägnirung des Anmache-

1) Thonindustrieztg. 1893.
2) Mittheil. d. Versuchsst. in Berlin 1893 S. 200.
3) Civilingen. 1893 S. 437.

wassers mit Kohlensäure, oder durch Zusatz von löslichen doppeltkohlensauren Salzen, oder durch Bearbeitung der Cementmasse in geschlossener Trommel bei Durchleitung von Kohlensäure.

Form zur Herstellung von Cementröhren von L. Servotka (D. R. P. Nr. 70061) und J. Bordenave (D. R. P. Nr. 69097).

Wasserdichter Cement wird nach A. Nieske (D. R. P. Nr. 66524) erhalten, wenn man gewöhnlichen Cement mit etwa 10 Proc. essig- oder palmitinsaurer Thonerde vermischt. Soll der Cement mit der Eigenschaft der Undurchlässigkeit gegen Wasser auch noch die der Feuerbeständigkeit vereinen, so erhält er ausserdem noch einen Zusatz eines Chromoxydmagnesiagemisches, das am besten eine Zusammensetzung von 32 bis 42 Th. Chromoxyd, 18 bis 22 Th. Thonerde und 18 bis 20 Th. Magnesia hat.

Zur Herstellung eines dem Portlandcement ähnlichen Fabrikates aus Romancement werden nach C. v. Forell (D. R. P. Nr. 66392) Romancemente, also thonreiche Mergel, wie solche unter Beimischung von Kalk zur Portlandcementfabrikation verwendbar sind, bis zur Austreibung der Kohlensäure gebrannt, bis zur Staubfeinheit zerkleinert und sodann mit Kalk in Form von hydratisirtem Staubkalk in den ungefähren Mengen vermischt, die zur Fabrikation von Portlandcement erforderlich sind.

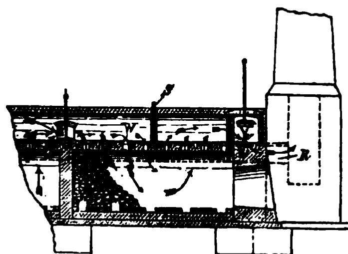
Die Dichte hydraulischer Mörtel bespricht Feret[1]; — F. Kawalewski[2] macht Bemerkungen über Schwindrisse.

1) Annal. ponts et chaussées 1892; Thonindustrieztg. 1893 S. 1.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 96.

## *Kalk, Mörtel, künstliche Steine.*

Beim Kalkbrennofen von R. Burghardt (D.R.P.Nr. 69008) liegen oberhalb der Brennkammern durch Querkanäle *w* (Fig. 120) verbundene Längskanäle *W*, welche derart mit über der Mitte der Brennkammern befindlichen Scheiben *S* und mit abschliessbaren Zügen *x* ausgestattet sind, dass die aus einer Kammer abziehenden Heizgase durch den Deckenkanal *W* sowohl in die gegenüberliegende Kammer als auch aus dieser weiter in den zwischen den Kammern sich hindurchziehenden Rauchkanal *R* und von dort in den Schornstein geleitet werden können, zu dem Zweck, die Wärme von oben dem Kalk in der Vorwärmekammer zuzuführen, so dass bei späterer Feuerung von unten eine gleichmässige Erhitzung desselben erzielt wird.

Fig. 120.



Zum Brennen von Kalk in Ringöfen braucht Funk[1]) 22 bis 25 Th. gute Steinkohle auf 100 Th. Kalkstein. Nach anderen Angaben erfordert der Dietz'sche Ofen dieselben Brennstoffmengen.

Aufbewahren von Kalk. Cramer[2]) findet, dass die Veränderungen, welche der Kalk beim trocknen Aufbewahren erleidet, sehr geringfügig sind. Die äussere Schicht ist zwar erheblich verändert und scheint eine Schutzschicht gegen den Angriff der Kohlensäure zu bilden, doch ist dieselbe von so geringer Dicke, dass die Gesammtmenge des Kalkes nicht beeinträchtigt wird. Das Vorurtheil gegen längere Zeit aufbewahrten Kalk ist unbegründet, wobei vorausgesetzt wird, dass derselbe trocken aufbewahrt wurde.

Gebrannter Kalk verbindet sich nach V. H. Veler[3]) mit Kohlensäure ($CO_2$) erst bei etwa 350°. Mit unvollkommen hydratisirtem Kalk verbindet sich das Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringem Maass und selbst mit Kalkhydrat, $Ca(OH)_2$, erst dann ausgiebig, wenn dem letzteren noch etwa 10 Proc. Wasser zugesetzt

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 1201.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 1174.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 821.

sind. Aehnlich wie das Kohlendioxyd verhält sich das Schwefeldioxyd, welches bei 350° zu einem kleinen Theil zersetzt wird, indem Schwefel sublimirt. Auch nitrose Dämpfe werden von gebranntem Kalk nicht absorbirt.

Kalk und Mörtel. Letac und Vivien[1]) besprechen die Mörtelausbeute von Kalk.

Trasse und Bimssteine aus dem Brohlthale untersuchte A. Goldberg[2]); die Proben waren bei 110 bis 120° getrocknet:

| | Bergtrass | Blauer Trass | Gemahlener Trass aus Trassknuppen | Gemahlener Trass aus Tuffstein | Bimsstein |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . | 58,25 | 55,59 | 56,85 | 55,56 | 57,21 |
| $Al_2O_3$ . . | 23,19 | 24,18 | 23,89 | 22,60 | 23,78 |
| FeO . . . | 0,53 | 0,87 | 0,40 | 0,59 | 0,22 |
| $Fe_2O_3$ . . | 0,17 | 0,67 | 0,74 | 1,21 | 0,50 |
| MnO . . . | 0,47 | 0,59 | 0,50 | 0,50 | 0,42 |
| CaO . . . | 3,51 | 3,57 | 3,87 | 3,89 | 1,88 |
| MgO . . . | 1,30 | 1,78 | 1,28 | 1,77 | 0,50 |
| $K_2O$ . . . | 4,80 | 2,71 | 2,05 | 3,04 | 3,69 |
| $Na_2O$ . . . | 4,87 | 2,97 | 2,48 | 3,68 | 4,87 |
| $SO_3$ . . . | 0,37 | 0,19 | 0,11 | 0,24 | 0,27 |
| $H_2O$ . . . | 2,91 | 6,80 | 7,49 | 7,61 | 6,56 |

Durch Behandlung mit Salzsäure und Soda ergibt sich folgende Vertheilung der Bestandtheile:

| | | Bergtrass | Blauer Trass | Trass aus Knuppen | Trass aus Tuffstein | Bimsstein |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Durch Salzsäure nicht aufgeschlossener Silicatantheil (ohne $SiO_2$, welche sich nachträglich in Sodalösung löst). | $SiO_2$ . . . . | 32,37 | 23,45 | 25,05 | 24,89 | 7,54 |
| | $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . | 10,06 | 9,44 | 8,33 | 6,43 | 2,20 |
| | MnO . . . . | 0,02 | 0,10 | 0,06 | 0,01 | 0,11 |
| | CaO . . . . | 2,13 | 0,99 | 0,38 | 1,15 | 0,15 |
| | MgO . . . . | 0,40 | 0,66 | 0,18 | 0,61 | 0,29 |
| | $K_2O$ . . . . | 2,24 | 1,36 | 0,73 | 0,02 | 0,07 |
| | $Na_2O$ . . . . | 1,61 | 0,45 | 0,39 | 0,27 | 0,07 |
| | $H_2O$ . . . . | 2,72 | 2,62 | 2,92 | 2,61 | 3,27 |
| Durch Salzsäure aufgeschlossener Silicatantheil (einschl. $SiO_2$, welche sich nachträglich in Sodalösung löst). | $SiO_2$ . . . . | 25,88 | 32,14 | 31,80 | 30,67 | 49,47 |
| | $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . | 13,90 | 16,35 | 16,74 | 18,06 | 22,30 |
| | MnO . . . . | 0,45 | 0,49 | 0,44 | 0,49 | 0,31 |
| | CaO . . . . | 1,38 | 2,58 | 3,49 | 2,74 | 1,73 |
| | MgO . . . . | 0,90 | 1,12 | 1,10 | 1,16 | 0,21 |
| | $K_2O$ . . . . | 2,56 | 1,35 | 1,32 | 3,02 | 3,62 |
| | $Na_2O$ . . . . | 3,26 | 2,52 | 2,09 | 3,41 | 4,80 |
| | $SO_3$ . . . . | 0,37 | 0,19 | 0,11 | 0,24 | 0,27 |
| | $H_2O$ . . . . | 0,19 | 4,18 | 4,57 | 5,00 | 3,29 |

Bergtrass liefert mit Wasser keine Erwärmung. Am höchsten ist im Allgemeinen die Erwärmung des Wassers beim Trass aus Tuffstein. Blauer Trass, Trass aus Knuppen, sowie Trass aus Tuffstein gaben mit Wasser nach dem Trocknen bei 250° die höchste Erwärmungszahl, und steigt für dieselben die Erwärmungszahl mit der Temperatur, bei welcher

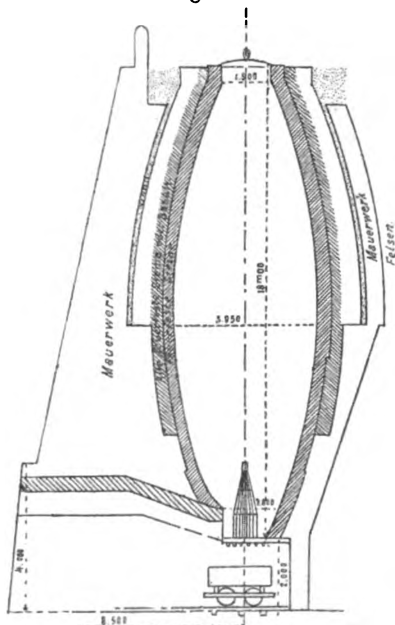
1) Monit. scient. 1893 S. 690.
2) Chemztg. 1893 S. 369.

die Produkte getrocknet wurden. Nach dem Glühen sind die Trasse todtgebrannt und ist die Erwärmungszahl gleich oder nahezu Null. Der Bimsstein gibt die höchste Erwärmungszahl mit Wasser nach Trocknen bei 150°, nach Trocknen bei 180 bezw. 250° dagegen eine geringere Temperaturerhöhung. Bei Anwendung von Salzsäure liefert der Trass aus Tuffstein die stärkste Erhitzung, und sind auch für denselben bis zu 250° die Erwärmungszahlen um so grösser, je höher die Temperatur war, bei welcher er getrocknet wurde. Am nächsten kommt ihm der Trass aus Knuppen. Die geringste Erwärmung gibt der Bergtrass. Bei den letztgenannten 3 Trassen ist überhaupt das Maximum der Temperaturerhöhung bereits erreicht nach Trocknen bei 180°. Beim Bimsstein zeigt sich das umgekehrte Verhältniss, indem die Erwärmungszahl um so niedriger ausfiel, je höher die Temperatur war, bei welcher das Trocknen vorgenommen wurde. Nach dem Glühen ist die Erwärmungszahl im Allgemeinen wiederum gleich Null oder nahezu Null.

Trassuntersuchungen. J. Penninck[1]) empfiehlt Berücksichtigung des salzsäurelöslichen Antheils.

Herstellung von hydraulischem Kalk. Hauenschild[2]) beschreibt die Anlage von Le Teil, welche jährlich 9 Millionen Säcke zu 50 Kilogrm. liefert. Das Brennen geschieht in Schachtöfen (Fig. 121), welche an den Bergabhang gebaut sind. Es wird nämlich immer eine sogenannte Benne, ein kleiner Wagen von 1,3 Kubikm. Inhalt, der 1650 Kilogrm. Kalksteine fasst, auf einmal in den Ofen gebracht. Dazu kommen 120 Kilogrm. einer mageren anthracitischen Kohle und dann wird beinahe alle Stunden eine solche Menge eingesetzt. Ein Ofen arbeitet täglich 18 000 Kilogrm., häufig auch 20 000 Kilogrm. und mehr. Gezogen wird 14 bis 16 Mal am Tage und zwar wird einfach ein Karren unter die Zugöffnung hineingeschoben und die einzelnen Roststäbe herausgezogen. Mittlerweile sind die Steine alle so zerkleinert, dass sie

Fig. 121.




1) Thonindustrieztg. 1893 S. 1229.
2) Thonindustrieztg. 1893 S. 418.

zerfallen, ohne einen zu grossen Druck auf die anderen Roststäbe auszuüben. Eine eigenthümliche Vorrichtung ist unten der gitterartig durchbrochene Kegel, der dazu dient, die Speiseluft möglichst in das Centrum einzuführen. Die Steine sind sehr scharf gebrannt; es beweist sich das dadurch, dass von diesen selben Steinen, dasjenige, was sich nicht löscht (das sind 12 bis 14 Proc.) zu einem ganz vorzüglichen Portlandcement verarbeitet wird. Man gewinnt dort drei Produkte. Das Material kommt heraus, wird in 15 Centim. hohen Lagen gegeben und mit grossen Brausen bespritzt. Dann kommt wieder solch eine Lage und so geht das bis zu 2 Meter herauf. Dann bleiben sie so liegen und kommen in grosse Siebe und von da direct in die Säcke. Diese grossen Haufen werden immer von oben herunter abgestochen. Daher braucht man nachher keine Silonirung mehr. Die Siebe sind grosse Cylindersiebe mit 600 Maschen. Die Rückstände, Grappiers genannt, die aber schon die charakteristische Farbe des gesinterten Cements haben, werden weiter verarbeitet. Aussen sind sie vom Löschen her noch mit einer Kruste von Kalk bedeckt. Von diesen Grappiers werden nun grosse Haufen gemacht, die im Freien noch einige Wochen liegen, dann wird eine ganz eigenthümliche Art von Mahlung, eine Art Schälprocess damit vorgenommen. Das nannten sie früher „la fleur de chaux". Diese wird dem gewöhnlichen Kalk beigemischt, da man seit etwa 12 Jahren fand, dass so die Qualität des gesiebten Kalkes wesentlich verbessert wird. Der Rest wird nun ganz wie Portlandcement gemahlen und behandelt und gibt einen Cement, der nach unseren Begriffen zwar kein Primacement in Bezug auf Zugfestigkeit ist, aber vor allen Cementen einen grossen Vorzug hat: den der absoluten Volumenbeständigkeit. Er zeichnet sich durch eine besondere Elasticität aus. Die Produktion ist sehr gross und beträgt etwa 200 000 Fass. Die näheren Eigenschaften dieses Kalkes sind ganz eigenthümliche. Im gebrannten Zustande ist die Zusammensetzung im Durchschnitt die folgende:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure . . . . . | 23,6 Proc. |
| Thonerde . . . . . . | 1,4 |
| Eisenoxyd . . . . . . | 0,8 |
| Kalk . . . . . . . . | 64,7 |
| Magnesia . . . . . . | 1,4 |
| Schwefelsäure . . . . | 0,5 |
| Wasser . . . . . . | 7,6 |

Der chaux du Teil ist in Folge seines geringen Eisengehaltes fast ganz weiss, der Abbindeprocess geht sehr langsam vor sich, der Beginn des Abbindens zeigt sich erst in 6 bis 9 Stunden, die Abbindezeit dauert bis über 24 Stunden und wechselt mit der Temperatur.

Trockenheitsverhältnisse der Neubauten bespricht H. Ch. Nussbaum[1]); er empfiehlt als Mörtel Cement-Kalkmischungen.

Harte und abwaschbare Gypsgegenstände erhält man nach A. Schleisner (D. R. P. Nr. 65 271) dadurch, dass man gebrannten

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 17.

Gyps mit einer Lösung von Ammoniumtriborat anrührt, und nach dem Giessen erhärten lässt, oder dass man aus Gyps auf gewöhnlichem Wege hergestellte oder denselben enthaltende Gegenstände mit der erwähnten Lösung tränkt. Die Ammoniumtriboratlösung wird durch Lösen von Borsäure in warmem Wasser und Hinzusetzen der nach der Formel $(BO_3)_3H_8NH_4$ berechneten Menge von Ammoniak erhalten; dieses Salz bildet sich nur bei Temperaturen oberhalb 30° und zeichnet sich vor den anderen bis jetzt dargestellten borsauren Ammoniumsalzen durch seine grosse Wasserlöslichkeit aus.

Tränken entwässerter Gypsgegenstände. Nach W. Heller (D. R. P. Nr. 66 556 und 67 831) werden die Gypsgegenstände in Wärmeöfen auf 125 bis 130°, hierauf in einer Lösung, welche 15 bis 20 Proc. von gleichen Theilen Kalihydrat und Kaliumchlorid enthält, auf etwa 130° erhitzt und nach Abspülung und abermaliger Erhitzung in Wärmeöfen mit solchen Salzlösungen behandelt, die ein Gemisch von einem Doppelvitriol, d. h. einer Verbindung von Kaliumsulfat mit den Sulfaten der Zink-Magnesiumgruppe (z. B. Schönit, Kainit, Carnallit), oder von einem Alaun (z. B. Chromalaun) mit Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Kaliumsiliciumfluorid oder Kaliumbiborat enthalten und dadurch die Bildung von möglichst wasserfreien chemischen Verbindungen verursachen. Nach geschehener Härtung werden die Stücke abermals erhitzt und nach dem Erkalten in einer 5proc. alkoholischen Lösung von Borsäure in Glycerin getränkt, um die Wetterbeständigkeit der Fabrikate zu erhöhen. Auch mit Erdwachs können sie getränkt werden.

Das Härten des entwässerten Gypses durch Tränkung mit Lösungen gut krystallisirender Salze bereitet insofern Schwierigkeiten, als die Salzlösungen bereits an der Oberfläche auskrystallisiren und so das weitere Eindringen der Flüssigkeit in das Innere verhindern. Dieser Uebelstand wird nach H. A. Majewski (D. R. P. Nr. 69 527) dadurch beseitigt, dass der entwässerte Gypsstein zunächst in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfit ($K_2SO_3$) getaucht und dann in die Lösung eines mit Gyps eine Doppelverbindung gebenden Salzes gelegt wird. Das Kaliumsulfit dient als Leitflüssigkeit für die Salzlösung in das Innere des Gypssteins. Zur Herstellung farbiger Steine, mit Hülfe anorganischer Farbstoffe, wird der eine den Farbstoff liefernde Bestandtheil der Leitflüssigkeit, der andere der zur Härtung dienenden Salzlösung zugesetzt, oder beide Farbenbestandtheile werden mit der Leitflüssigkeit nach einander eingeführt.

Abwaschbare Gypsgegenstände. Nach E. Websky (D. R. P. Nr. 68 586) werden die Gypsgegenstände vor ihrer Tränkung mit trocknenden Oelen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Ricinusöl oder dergl.) mit einer Härteflüssigkeit (Alaun, Borax u. s. w.) behandelt (vgl. J. 1892. 675).

Calciumsulfat. Nach A. Potilitzin[1]) beginnt Gyps $CaSO_4 . 2H_2O$ an der Luft sein Wasser bei 62 bis 65° zu verlieren, bis der Verlust auf

1) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1893 S. 207.

15,6 Proc. gestiegen, d. h. bis das Halbhydrat, $(CaSO_4)_2H_2O$, entstanden ist. Lässt man bei 130° bez. 150° und 170° vollständig entwässertes Calciumsulfat an der Luft liegen, so absorbirt es anfangs schnell so viel Wasser, bis die Gewichtszunahme 6,2 Proc. erreicht, was gleichfalls dem Halbhydrate, $(CaSO_4)_2H_2O$ entspricht; letzteres unterliegt dann nur einer sehr langsamen Aenderung, indem sein Gewicht an feuchter Luft etwas zu-, an trockner wieder abnimmt. In mit Wasserdampf gesättigter Luft absorbirt das Halbhydrat umsomehr Wasser, bei je niedrigerer Temperatur die Entwässerung von $CaSO_4 . 2H_2O$ zu $(CaSO_4)_2H_2O$ ausgeführt worden war. Hatte die Temperatur 98°, 115 bis 120°, 165 bis 170°, und 185 bis 190° betragen, so wurden von dem Halbhydrat (unter der Glasglocke) im Laufe von etwa 25 Stunden 6,1, bez. 6,0, 3,0 und 2,2 Proc. Wasser absorbirt. Geglühter Gyps, der an freier Luft keine Gewichtszunahme erleidet, absorbirte darunter 1,3 Proc. Wasser. Bei längerem Liegen unter der Glocke gingen die Proben des Halbhydrats schliesslich alle in das gewöhnliche Salz $CaSO_4 . 2H_2O$ über. Im Gyps ist also nicht alles Krystallisationswasser mit gleicher Festigkeit gebunden, denn beim Erwärmen scheiden sich $^3/_4$ desselben oder $3H_2O$ aus $2(CaSO_4) . 4H_2O$ leicht aus und lassen sich nur schwer wieder addiren. Die Bildungswärme des Hydrats $2(CaSO_4) . 4H_2O$ aus wasserfreiem Gyps beträgt 9,30 und aus dem Halbhydrate $2(CaSO_4) . H_2O$ 6,1 Cal. Es werden folglich bei der Addition des ersten Wassermoleküls 3,2 und der folgenden drei nur je 2,03 Cal. entwickelt. Uebersättigte Gypslösungen enthält das leichter lösliche Halbhydrat $2(CaSO_4) . H_2O$.

Zur Herstellung künstlicher Steine, Platten und dergl. wird nach J. Schrödl (D. R. P. Nr. 70 796) gepulverte, gebrannte Magnesia mit einer Lösung von Chlormagnesium, Aetzbaryt, Bleizucker, Aetznatron oder einer Mischung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesialösung, unter Zusatz von Fasergyps zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Hitze, und Dextrin zu einem Brei angerührt und in Glasformen geknetet. Zur Verhinderung des Rissigwerdens werden die Abgüsse unter mit Kochsalzlösung befeuchteten Tüchern langsam getrocknet und mittels einer Mischung von Asphalt und Theer oder Pech und Magnesialyt (bestehend aus Kieselsäure, Magnesia und Eisenthon) mit einer Beton- oder dergl. Unterlage verbunden.

Herstellung wetterbeständiger Platten, Ziegel und dergl. aus Magnesiacement. Nach Salzbergwerk Neu-Stassfurt (D. R. P. Nr. 64 540) werden aus Magnesiacement hergestellte Gegenstände dadurch wetterbeständig gemacht, dass man dieselben mit einer wässerigen Lösung von solchen Stoffen behandelt, welche sich mit der Magnesia verbinden und dadurch einen schützenden Ueberzug bilden (Kohlensäure, Magnesiumbicarbonat, Thonerdesulfat oder Wasserglas). Kohlensäure und Magnesiumbicarbonat haben die gleiche Wirkung und erzeugen Magnesiumcarbonat; Thonerdesulfat wird durch die Magnesia in Magnesiumsulfat und Thonerdehydrat zerlegt, welches letztere

sich mit der Magnesia zu Thonerdemagnesiahydrat verbindet; Wasserglas bildet Magnesiumalkalisilicat und Alkalichlorid.

Das Verfahren zur Herstellung von Retorten, Schalen u. dgl. von A. Lotz (D. R. P. Nr. 66103) besteht darin, dass man Magnesiahydrat mit gelatinöser Kieselsäure (bis zu 10 Proc.) oder einer Lösung von Kieselsäure in Wasser mischt und die aus der so erhaltenen Masse geformten Gegenstände brennt. Durch die Anwendung der Kieselsäure in dieser Form soll eine gleichmässigere Vertheilung in der Masse erzielt werden.

Zur Herstellung von künstlichen Steinen wird nach O. Terp (D. R. P. Nr. 65407) gebrannter Magnesit mit oder ohne Zusatz von Marmormehl, Sand, Erdfarben und Füllstoffen in eine Flüssigkeit eingemischt, welche aus 64 Th. gesättigter Chlormagnesium-, 33 Th. gesättigter Chlorcalciumlösung, 1 Th. Chlorwasser und 2 Th. Salzsäure besteht. Nachdem die Masse hart geworden, wird sie in ein Bad von gleichen Theilen einer gesättigten Chlormagnesium- und Chlorcalciumlösung gebracht, dann getrocknet und schliesslich mit Paraffin- oder anderen Oelen getränkt bez. tüchtig abgerieben.

Formen aus Gyps und Sorelcement. Nach J. Wurm und A. Hartmannsgruber (D. R. P. Nr. 67176) besteht die Masse zur Herstellung von Formen aus einem gleichmässigen Gemenge von 2 Th. Gyps und 1 Th. gebrannter Magnesia, welches mit einer Lösung von 7 Th. Chlormagnesium in 9 Th. heissen Wassers unter Zusatz von warmem Wasser zu einem Brei angemacht wird.

Zur Fabrikation der Chromsteine, welche aus zerkleinertem Chromit und einem Zusatz, wie Thon, Kalk, Magnesit bestehen, wird nach H. Seger und E. Cramer (D. R. P. Nr. 71067) als Bindemittel Gyps mit einem Zusatz von etwas schwefelsaurer Thonerde oder schwefelsaurer Magnesia angewendet.

Bei der Herstellung von Dinassteinen, bestehend aus grobgepulvertem Quarz und einem basischen Bindemittel, liegt nach Seger und Cramer (D. R. P. Nr. 69318) die Hauptschwierigkeit in der Formung der unplastischen Masse. Durch einen höheren Gehalt an Bindemitteln kann man dieselbe zwar beseitigen, zu gleicher Zeit wird dadurch aber auch die Feuerfestigkeit der Masse beeinträchtigt. Um nun den Zusatz der Bindemittel möglichst herabzusetzen und dabei eine hohe Festigkeit zu erzielen, wird als Bindemittel Gyps verwendet unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde oder schwefelsaurer Magnesia. Bei diesem Verfahren reicht ein Zusatz von weniger als 1 Proc. Kalk (als Gyps) und einer Kleinigkeit Thonerde oder Magnesia (als schwefelsaure Salze) aus, um gute Steine formen zu können.

Kunststein von J. B. Michiels und F. Morlang (D. R. P. Nr. 64361). Zerkleinertes oder gemahlenes vulkanisch ausgebranntes Gestein (als Niedermendiger Lava, rothe bezw. rothbraune, schwarze und blaue Eifeler Lava-Grottensteine, Trass aus dem Brohl- und Nettethal, Tuffsteinabfälle aus der Eifel, Bimssand o. dgl.) wird behufs Bindung

und wegen der zu erzielenden Farbe mit einer oder mehreren Sorten Fettthon trocken gemischt, dann mit Wasser angefeuchtet, durchgearbeitet und geformt.

Verblendsteine aus Glas empfehlen M. Schreiber und L. Oettinger (D. R. P. Nr. 67466).

Die Herstellung von Kunstsandstein beruht nach W. Bertina (D. R. P. Nr. 71298) auf der Anwendung von Fluorsalzen oder Flusssäure mit Glaspulver allein oder vereint mit Steinpulver aus natürlichen oder künstlichen Materialien, welche durch Fluorsalze oder Flusssäure angegriffen werden, in Verbindung mit alkalischen Erden und Sand oder sonstigem Füllmaterial, welches nicht Quarz zu sein braucht. Nach entsprechender Formgebung der Masse wird dieselbe noch einige Tage in eine Fluorsalzlösung gelegt.

Zur Herstellung von wetterfesten weissen Steinen wird nach M. Spöttl (D. R. P. Nr. 71299) durch Glühen von Thon mit Kreide hergestellter weisser Cement mit Marmor- und Glaspulver gemischt und mit einer Hausenblase oder Gelatine enthaltenden Alaun- oder Chromalaunlösung verarbeitet. Dieser Masse wird zum Zwecke der Wasserdichtigkeit und Wetterbeständigkeit eine Lösung von Wachs oder Ceresin in Terpentin- oder Campheröl zugemischt.

Alkali- und säurebeständige Filtermasse. Nach J. F. Fischer und C. A. O. Peters (D. R. P. Nr. 68409) wird ein Gemisch von Quarzsand und Glaspulver in Formkästen von der Gestalt der zu fertigenden Filterplatten bis zur Verflüssigung des Glases erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis durch Anreicherung des Glases mit Kieselsäure (Hartglasbildung) das Erstarren des Filtermaterials erfolgt.

Thonwaaren mit wasserdurchlässigen Scherben will M. Buchholz (D. R. P. Nr. 67728) nach dem Glasiren in Farblösungen tauchen.

Künstlicher Sandstein. Um nach Schulte im Hofe (D. R. P. Nr. 68744) ein schnelleres Abbinden der aus Kalk, Sand und trocknem gepulvertem Wasserglas bestehenden Masse herbeizuführen, werden von dem letzteren 25 bis 50 Proc. in gelöstem Zustande bei der Herstellung der Mischung verwendet (J. 1892. 677).

Gemusterte Platten aus Thon, Cement u. dgl. von C. Lucke (D. R. P. Nr. 65530); — Hohltafeln aus Cement, Gyps u. dgl. von P. Stolte (D. R. P. Nr. 71351); — Gypsdielen und Hohlgypsdielen von O. Mack (D. R. P. Nr. 71176), L. O. Röser-Müller (D. R. P. Nr. 69436) und Kapferer & Cp. (D. R. P. Nr. 65541).

Zur Herstellung harter, politurfähiger Gypsgegenstände wird nach C. Funk (D. R. P. Nr. 65263) gebrannter Gyps mit Erdöl o. dgl. oder mit concentrirten Salzlösungen, denen Gyps bei kurzer Einwirkung kein Wasser entziehen kann (Chlormagnesium, Chlorcalcium), entweder schwach angefeuchtet und trocken gepresst, oder in breiiger Form durch filterpressenartige Vorrichtungen in Formen ver-

dichtet. Das Abbinden der Masse wird erst nachher durch reines Wasser oder wässerige Lösungen der bekannten Härtemittel bewirkt.

Künstliche Bausteine. Soll nach W. Schleuning (D.R.P. Nr. 65 256) die J. 1892. 677 beschriebene und im wesentlichen aus entschwefeltem Sodarückstand, aus noch nicht erhärtetem Rückstand der Kalkolithbereitung und ungeglühtem Schwefelkies bestehende Masse zur Herstellung eines für hohen Druck nicht besonders beanspruchten Baumaterials dienen, so hat man nur nöthig, das gemischte Material mit entsprechendem Wassergehalt nass zwischen Schablonen aufzufüllen oder demselben in Kasten bezw. Hohlformen die gewünschte Gestalt zu geben.

Herstellung plastischer Gegenstände aus einem Abfallprodukt der Essigsäurefabrikation nach L. Stettenheimer (D. R. P. Nr. 70 657). Das bei der Darstellung der Essigsäure nach dem Schwefelsäureverfahren gewonnene und aus einer Kalksalzmasse bestehende Abfallprodukt lässt sich durch Mahlen in eine Masse von bedeutender Plasticität verwandeln. Durch Zusatz von Alaun, Kupfersulfat oder ähnlichen Verbindungen kann die Erhärtung des Materials vermehrt und beschleunigt werden. Die Masse eignet sich zur Imitation von Bronze- und Eisengegenständen, von dunklem Marmor, von Terracottagegenständen u. dgl.

Die Einlage für aus Cement und Eisen herzustellende Böden, Wände, insbesondere Gewölbe, besteht nach S. Gruber (D. R. P. Nr. 67 871) aus auf die Hochkante gestellten parallelen, durch wellenförmig, trapezförmig gebogene Bänder verbundenen, event. entsprechend gebogenem Bandeisen.

Auf zu versteifende Körper wird von O. Bierhoff (D. R. P. Nr. 68 670) eine Wasserglas enthaltende Mörtelmasse im breiigen Zustande aufgetragen oder als siebartig durchlochte Platte mittels Wasserglases aufgekittet. Hierauf folgt eine Behandlung mit der Lösung eines Salzes, welches sich mit Wasserglas unter Bildung von unlöslichem Silicat umzusetzen vermag.

Wetterfeste Putz- und Anstrichmasse von C. F. Rasmussen (D. R. P. Nr. 64 351). 25 Th. eines gebrannten, stark magnesiahaltigen Kalksteins werden mit 10 bis 20 Th. einer 30- bis 33proc. Chlormagnesiumlösung gelöscht und hierauf mit 5 bis 10 Proc. vom Gewicht des Magnesiakalkes an roher Oelsäure versetzt, die in Verbindung mit dem Magnesiakalk Magnesiakalkseife bildet. Zu dieser Masse können je nach dem Verwendungszweck des Endproduktes neutrale Stoffe, wie Sand, Kaolin, Sägespäne, Kreide, pulverisirter Marmor, Zinkweiss, Schwerspath, Kuhhaare u. s. w. zugesetzt werden.

Zur Herstellung von Platten u. dgl. wollen Ch. Heinzerling und die Gewerkschaft Klaus (D. R. P. Nr. 71 179 u. 71 499) Stärke mit Wasser und Kalilauge mischen, dann Kieselguhr zusetzen. — Wandgetäfelplatten von G. Grögor (D. R. P. Nr. 63 988 und 68 136) aus Colophonium, Schlämmkreide u. dgl. (vgl. J. 1891. 760).

Künstliches Baumaterial von C. Nickel (D. R. P. Nr. 65254). 10 Vol. Kalk, 89 Vol. Blut und 1 Vol. Alaun werden mit einander zu einer gallertartigen Masse vermengt und mit einem schlechten Wärmeleiter, wie Korkabfälle, Asche, Sägespäne, Baumwollabfälle, Gerberlohe, in bedeutender Menge versetzt.

Korkstein von Grünzweig & Hartmann (D. R. P. Nr. 68532). Kork oder Pflanzenmark wird mit einem Bindemittel, bestehend aus einer wässerigen Emulsion von Thon mit Theer, Mineralöl, fetten Oelen oder Harzseifen, gemischt. Die Masse wird in Stücke geformt, aus welchen durch Trocknen ein Theil der Theerbestandtheile entfernt wird.

Zur Herstellung eines Mörtels wird nach R. F. Griffin (D. R. P. Nr. 69874) Leim in heisser Sulfitablauge, welche bei Zubereitung von Holzfaser zur Papierfabrikation in dem sogenannten Celluloseprocess gewonnen wird, gelöst und nach dem Erkalten mit Gyps, Faserstoffen und Sand oder Marmor oder Schieferpulver gemischt. Der Mörtel leitet die Wärme schlecht und eignet sich zum Verputzen von Wänden.

Masse für Formerei und Anstriche. Nach R. Norwood (D. R. P. Nr. 70784) wird eine Masse zum Anstrich bez. zur Bekleidung von Oberflächen aus Thierleim und Gyps, Schlämmkreide, oder deren Ersatz zusammengemischt, und die Mischung erhitzt. Hierdurch wird der Leim zerreiblich, und man erhält bei genügend inniger Durchmischung des Leimes mit dem Gyps eine Masse, welche schon durch Anrühren mit kaltem Wasser gebrauchsfähig gemacht werden kann.

Isolirplatten von E. Biernath (D. R. P. Nr. 68965). 70 Th. Kieselguhr, 10 Th. Wollfasern und 20 Th. Kälberhaare werden mit einer Emulsion aus Wasser und Collodium zu einer flüssigen Masse angerührt, die in dünne Plättchen gegossen wird. Letztere werden zu dicken Pappen zusammengepresst, die dann mit geschmolzenem Asphalt bestrichen werden.

Härten von Bausteinen durch Fluatiren, Thonerdeseife u. dgl. bespricht Glinzer[1]).

Asphaltsteinmasse. Nach K. Trobach und R. Huppertsberg (D. R. P. Nr. 65847) werden fein zerkleinerter Asphalt oder ähnliche bituminöse Stoffe in kaltem Zustande mit einem mineralischen Bindemittel, wie Cement, Gyps, gebrannter Dolomit, Magnesit, Magnesiumoxychlorid o. dgl. und Wasser, unter Zusatz von Sand oder Quarzpulver vermischt. Die durch das Abbinden des Mörtels erzeugte Wärme soll weiteres Erhitzen unnöthig machen.

Asphaltstein. O. Schwarz (D. R. P. Nr. 66777) will in die Asphaltmasse Holzwollseile einbetten.

Graphit wird nach W. Luzi (D. R. P. Nr. 66804) mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und hierauf sofort in starkes Feuer gebracht

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 533.

und geglüht. Dabei bläht er sich ganz ausserordentlich auf, indem eigenthümliche, wurmähnliche Gebilde entstehen. Dieselben werden in Wasser eingebracht und darin herumgerührt, wobei die Beimengungen und Verunreinigungen sich theils zu Boden setzen, theils lösen, während der aufgeblähte Graphit so leicht ist, dass er auf dem Wasser schwimmt. Darauf wird er abgeschöpft und getrocknet. — Derselbe[1]) bespricht Graphit und Graphitit.

Prüfung klastischer Gesteine auf ihre Verwitterbarkeit bespricht W. Bolton[2]). Bekanntlich sind die klastischen Gesteine durch ein Bindemittel zu einem festen Ganzen zusammengekittete Körnchen irgend eines zertrümmerten Gesteins. Der Sandstein z. B. besteht im Wesentlichen aus zusammengekitteten Quarzkörnchen. Das Bindemittel kann sehr hart sein und die Sandkörner mit grosser Kraft zusammenhalten und wird auch dementsprechend der Stein einen grossen Druck vertragen. Doch die kritische Substanz des Sandsteins ist sein Bindemittel. Er kann noch so hart und fest sein, den beständigen Einflüssen der Atmosphärilien braucht er darum durchaus nicht zu widerstehen. Wenn das Bindemittel durch die Witterungseinflüsse allmählich zerstört ist, ist auch die Druckfestigkeit eine geringe geworden. Wenn man auch das Bindemittel des Sandsteines kennt, so kann man aus demselben doch noch keine Schlüsse auf seine Verwitterbarkeit ziehen, auch die Analyse allein berechtigt noch nicht dazu, chemische Analyse und praktische Erfahrung müssen im Anfang Hand in Hand gehen. Es erscheint deshalb wünschenswerth, eine grössere Anzahl von Sandsteinen zu analysiren und sowohl ihre Gesammtzusammensetzung, wie auch die Zusammensetzung ihres Bindemittels, besonders des in Salzsäure löslichen Theiles, zu erfahren und dieselbe mit den praktischen Erfahrungen zu vergleichen, die mit den analysirten Steinen gemacht worden sind. Erst wenn auf diese Weise die Abhängigkeit der Verwitterbarkeit von der chemischen Zusammensetzung des Gesteins erfahrungsgemäss festgestellt ist, wird es gelingen, eine den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechende, praktische Untersuchungsmethode aufzustellen. — Von Einfluss sind auch die wasserlöslichen Bestandtheile des verwendeten Mörtel auf die Verwitterbarkeit der Steine. Trass und gewöhnlicher Mauermörtel hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

| | Trass | Kalkmörtel |
|---|---|---|
| Unlösliche $SiO_2$ . . | 54,401 Proc. | Spur |
| Lösliche $SiO_2$ . . . | 1,555 | 23,386 Proc. |
| $Al_2O_3$ . . . . . . | 17,862 | 9,753 |
| $Fe_2O_3$ . . . . . . | 3,447 | 1,221 |
| FeO . . . . . . . | 1,184 | 0,318 |
| CaO . . . . . . . | 3,889 | 36,922 |
| $CO_2$ . . . . . . . | 3,120 | 16,146 |

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 890.
2) Dingl. 289 S. 43.

| | Trass | Kalkmörtel |
|---|---|---|
| MgO . . . . . . . | 0,57 Proc. | 0,783 Proc. |
| MnO . . . . . . . | Spur | Spur |
| $P_2O_5$ . . . . . . . | Spur | Spur |
| $SO_3$ . . . . . . . | 0,155 | 1,738 |
| Cl . . . . . . . | Spur | Spur |
| Alkalien . . . . | 6,452 | 4,176 |
| $H_2O$ . . . . . . . | 6,883 | 4,919 |

Es folgen Analysen des rothen Sandsteins vom Heidelberger Schloss. Der frische Stein wurde aus der Teufelsschlucht entnommen, die sich dicht hinter dem Schlosse befindet und in der die Steine gebrochen worden sind, aus denen alle Theile des Schlosses in den um je rund 200 Jahren auseinander liegenden Perioden aufgeführt worden sind. Wenn auch der Stein in der einen Zeitperiode nicht von ganz derselben Zusammensetzung gewesen sein wird wie der Stein, der in einer anderen Periode gebrochen worden ist, so ist die Zusammensetzung doch jedenfalls eine sehr ähnliche gewesen und die Analysen dieser Steine in ihrer Aufeinanderfolge sind sehr geeignet, zu zeigen, welche Veränderungen mit ihnen im Laufe der Jahrhunderte vor sich gegangen sind.

**I. Frischer rother Sandstein von Heidelberg. 1891.**

| Bestandtheile | Gesammtanalyse | Analyse des in HCl löslichen Bestandtheils |
|---|---|---|
| | Proc. | Proc. |
| Unlösliche $SiO_2$ . . . . . . . | 83,342 | — |
| Lösliche $SiO_2$ . . . . . . . . | 0,144 | 10,666 |
| $Al_2O_3$ . . . . . . . . . . | 7,206 | — |
| $Fe_2O_3$ . . . . . . . . . . | 2,38 | 50,192 |
| FeO . . . . . . . . . . . | 0,974 | 7,215 |
| MgO . . . . . . . . . . . | 0,815 | 1,852 |
| CaO . . . . . . . . . . . | 0,635 | 8,296 |
| $CO_2$ . . . . . . . . . . . | 0,508 | 11,263 |
| $P_2O_5$ . . . . . . . . . . . | Spur | Spur |
| MnO . . . . . . . . . . . | Spur | Spur |
| Cl . . . . . . . . . . . | — | — |
| $SO_3$ . . . . . . . . . . . | Spur | Spur |
| Alkalien . . . . . . . . . | 2,34 | 2,348 |
| $H_2O$ bei 120° . . . . . . . | 0,496 | 7,526 |
| Glühverlust . . . . . . . | 0,77 | |
| Summe | 99,610 | 99,358 |

Der dem Bruche frisch entnommene Stein besitzt eine beträchtliche Härte und ist von gleichmässiger schön rothbrauner Farbe. Es fällt sein bedeutender Gehalt an Thonerde und Alkalien auf, Schwefelsäure ist jedoch nur in Spuren vorhanden. Das Bindemittel ist ein sehr gutes kieseliges und ist der Stein sehr dicht.

II. Sandstein vom „Schönen Thor". 1615.

| Bestandtheile | Gesammtanalyse | Analyse des in HCl löslichen Bestandtheils |
|---|---|---|
| | Proc. | Proc. |
| Unlösliche $SiO_2$ | 83,163 | — |
| Lösliche $SiO_2$ | 0,312 | 7,317 |
| $Al_2O_3$ | 7,124 | 20,76 |
| $Fe_2O_3$ | 2,009 | 41,848 |
| FeO | 0,849 | 3,044 |
| MgO | 0,221 | 3,239 |
| CaO | 1,106 | 7,056 |
| $CO_2$ | 0,927 | 6,308 |
| $P_2O_5$ | Spur | Spur |
| MnO | Spur | Spur |
| Cl | — | — |
| $SO_3$ | Spur | Spur |
| Alkalien | 1,935 | 1,853 |
| $H_2O$ bei 120° | 0,774 | 7,657 |
| Glühverlust | 1,506 | |
| Summe | 99,926 | 99,082 |

III. Sandstein vom Pulverthurm. 1460.

| Bestandtheile | Gesammtanalyse | Analyse des in HCl löslichen Bestandtheils |
|---|---|---|
| | Proc. | Proc. |
| Unlösliche $SiO_2$ | 81,405 | — |
| Lösliche $SiO_2$ | 0,465 | 13,636 |
| $Al_2O_3$ | 8,758 | 21,942 |
| $Fe_2O_3$ | 1,927 | 33,706 |
| FeO | 0.560 | 3,265 |
| MgO | 0,147 | 3,679 |
| CaO | 1,307 | 6,618 |
| $CO_2$ | 1,024 | 6,243 |
| $P_2O_5$ | Spuren | Spuren |
| MnO | | |
| Cl | — | — |
| $SO_3$ | 0,053 | 1,036 |
| Alkalien | 2,304 | 1,352 |
| $HO_2$ bei 120° | 0,309 | 7,933 |
| Glühverlust | 1,362 | |
| Summe | 99,621 | 99,410 |

Während in den beiden ersten Proben sich im Steine nur Spuren Schwefelsäure vorfanden, hat sich der Stein vom Pulverthurm schon mit derselben angereichert.

Aus diesen Analysen ersieht man, dass die unlösliche Kieselsäure ab-, die lösliche zunimmt, der Gehalt an Thonerde wird geringer, indem dieselbe durch die Alkalisulfate zerstört, an die Oberfläche gebracht und

IV. Sandstein vom Rudolphsbau. 1294.

| Bestandtheile | Gesammtanalyse | Analyse des in HCl löslichen Bestandtheils |
|---|---|---|
| | Proc. | Proc. |
| Unlösliche $SiO_2$ | 82,223 | — |
| Lösliche $SiO_2$ | 0,592 | 10,644 |
| $Al_2O_3$ | 3,762 | 27,734 |
| $Fe_2O_3$ | 6,636 | 30,198 |
| FeO | 0,502 | 4,395 |
| MgO | 0,169 | 4,496 |
| CaO | 0,846 | 5,597 |
| $CO_2$ | 0,676 | 4,673 |
| $P_2O_5$ | Spur | Spur |
| MnO | Spur | Spur |
| Cl | — | — |
| $SO_3$ | 0,193 | 1,986 |
| Alkalien | 2,672 | 1,053 |
| $HO_2$ bei 120° | 0,284 | 8,382 |
| Glühverlust | 1,04 | |
| Summe | 99,595 | 99,158 |

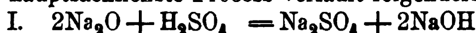
vom Regen fortgespült wird. Das Eisenoxydul wird allmählich oxydirt, wodurch der Gehalt an Eisenoxyd erhöht wird. Die Magnesia wird ebenso wie die Thonerde gelöst und fortgespült. Durch das Aermerwerden an sonstigen Bestandtheilen wird der Stein an Kalk reicher. Dadurch wird auch die Anreicherung an Schwefelsäure bewirkt, ebenso wird der Gehalt an Alkalien grösser. Die Alkalisulfate greifen um sich und lockern das Gefüge immer mehr, von der Thonerde ist im Stein vom Rudolphsbau nur noch die Hälfte, von der Magnesia nur noch $^1/_5$ vorhanden, sein Gefüge ist ein sehr lockeres geworden, so dass man kleine Stücke des Steins mit den Fingern zerdrücken kann. Wäre im Stein ursprünglich mehr Schwefelsäure vorhanden gewesen, so würde die Verwitterung viel schneller vor sich gegangen sein, unter den gegebenen Verhältnissen hat sich aber der Stein während der Jahrhunderte gut gehalten. Der Mörtel, mit dem die Steine zusammengefügt sind, ist aus einem dolomitischen Mergel bereitet, der sich in der Nähe von Heidelberg findet. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

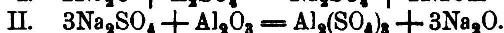
| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | 23,06 Proc. |
| $Al_2O_3$ | 5,46 |
| $Fe_2O_3$ + FeO | 3,28 |
| $CaCO_3$ | 42,13 |
| MgO | 18,52 |
| MnO | 1,03 |
| $SO_3$ | Spur |
| Alkalien | 4,95 |
| $H_2O$ | 0,69 |

Im Laufe der Zeit hat die Löslichkeit des Steins in Salzsäure zugenommen, und während er anfangs von schön rothbrauner Farbe war, ist

er nach rund 600 Jahren schmutzig graubraun geworden und der anfangs nur undeutlich wahrnehmbare Glimmergehalt tritt jetzt sehr deutlich in dem bröcklig gewordenen Stein zu Tage und verleiht demselben ein schwach schiefriges Gefüge. Die nicht an Schwefelsäure gebunden gewesene Menge der Alkalien ist nicht in Lösung gegangen, denn aus der Gesammtanalyse des Steins vom Rudolphsbau ersieht man, dass derselbe 2,672 Proc. Alkalien enthält und 0,193 Proc. $SO_3$, während die Analyse des in HCl löslichen Theiles desselben Steins einen Gehalt von 1,053 Proc. Alkalien und 1,986 Proc. $SO_3$ in der Lösung ergibt. Es ist die ganze Schwefelsäure, aber nur ein Theil der Alkalien gelöst worden.

Die durch Mörtelwasser bedingte Bildung von Glaubersalz wurde auf folgende Weise nachgewiesen: von Trass und Mörtel, deren Zusammensetzung oben angegeben ist, wurde durch Kochen mit Wasser ein Auszug bereitet. In jeden dieser wässerigen Auszüge wurden Stücke des 0,697 Proc. $SO_3$ enthaltenden weissen Sandsteins von Rackwitz gethan, nachdem die aus Trass und Mörtel mitgelösten Mengen Schwefelsäure durch Chlorbarium entfernt worden waren, und einige Tage in der Lösung gelassen, darauf herausgenommen, trocknen gelassen und wieder hineingegeben. Dieses wurde mehrere Male wiederholt, bis sich beim Trocknen eine beträchtliche Menge von Krystallen auf der Oberfläche des Steins gebildet hatte. Diese Krystalle bestanden zumeist aus Glaubersalz, aber auch Thonerde-, Magnesium- und Calciumsulfat konnten nachgewiesen werden. Der hauptsächlichste Process verläuft folgendermaassen:


I. $2Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2NaOH$

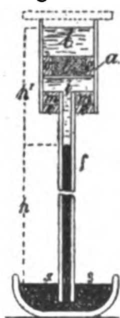

II. $3Na_2SO_4 + Al_2O_3 = Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2O$.

Es bilden sich also nach der ersten Gleichung Glaubersalz und Natriumhydrat, das mit neuen Mengen Schwefelsäure ebenfalls Glaubersalz bildet. Dieses greift die Thonerde des Bindemittels an, verwandelt sie in Thonerdesulfat wobei sich wieder Natriumhydrat bildet. Derselbe Process beginnt von vorne. Die Magnesium- und Calciumverbindungen erleiden dieselben Veränderungen wie die Thonerde. Die Sulfate dieser drei Elemente schwitzen an der Oberfläche des Stein aus und werden vom Regen fortgespült. Das Bindemittel hat einige seiner Bestandtheile verloren, und in Folge dessen ist das Gefüge des Steins gelockert worden. Geht dieser Process eine Zeitlang vor sich, so verwittert der Stein allmählich vollkommen und verwandelt sich wieder in Sand. Hieraus ist ersichtlich, dass ein Hauptaugenmerk darauf zu richten ist, dass ein zu verbauender Stein möglichst wenig Schwefelsäure enthalte, da gerade diese den Zerfall des Bindemittels bedingt. — Der Heidelberger Stein hat sich vermöge seines geringen Schwefelsäuregehaltes sehr gut gehalten, und trotzdem er an der Oberfläche bis ungefähr 0,5 Centim. in das Innere bröcklig und leicht zerreibbar geworden ist, ist er im Innern noch gut und fest und wird noch weitere Jahrhunderte überdauern. Betrachtet man hingegen viele Stellen an dem aus Rackwitzer Sandstein, der 0,697 Proc. $SO_3$ enthält, aufgeführten Polytechnicum in Charlottenburg, so gewahrt man, dass sich an demselben sehr deutliche

Verwitterungserscheinungen zeigen, trotzdem der Stein kaum ein Jahrzehnt den Atmosphärilien ausgesetzt gewesen ist. Es sind an vielen Stellen dieses Steins tiefe Löcher durch verwitterte, in Sand verwandelte Partien, die herausgefallen sind, entstanden, an anderen Stellen lösen sich von demselben Schichten wie Papier ab, und es sind zahlreiche Auswitterungen von Glaubersalz und anderen Salzen, z. B. Magnesiumsulfat, zu beobachten, alles Verwitterungserscheinungen, die von dem Reichthum des Steins an zersetzbaren Schwefelverbindungen herrühren. Derartige Verwitterungserscheinungen sind auch an zahlreichen anderen Bauwerken zu beobachten.

Zur Prüfung der Baumaterialien auf Wasserdurchlässigkeit verwendet J. Malüga[1]) einen Glascylinder *a* (Fig. 122) mit eingesetztem Probestück *b*. Die Glasröhre *f* enthält Quecksilber bis zur Höhe *h* (Atmosphärendruck); der übrige Theil der Röhre *f* und der leere Raum des Cylinders *a* sind mit Wasser gefüllt. Bei der Zusammenstellung des Apparats wird anfangs der Versuchskörper *b* mit Kitt *c* im Cylinder *a* befestigt; dann wird die Röhre *f* in den Kork *m* eingesteckt und mit Kitt *e* befestigt. Durch das offene Ende *s* der Röhre *f* wird diese Röhre und der leere Raum des Cylinders *a* mit Wasser gefüllt. Durch dasselbe offene Ende wird auch in der Röhre *f* die erforderliche Quantität des Quecksilbers eingegossen.

Fig. 122.




Einheitliche Untersuchungsverfahren. Im Auftrage der Wiener Conferenz stellte J. Bauschinger die Beschlüsse der Conferenzen zu München, Dresden, Berlin und Wien über einheitliche Untersuchungsmethoden bei der Prüfung von Bau- und Constructionsmaterialien auf ihre mechanischen Eigenschaften zusammen. Die Beschlüsse über die Untersuchung künstlicher Bausteine und Mörtelstoffe lauten:

### Ziegel- oder Backsteine.

1. Bei der Prüfung einer Lieferung von Ziegelsteinen überhaupt sind immer die schwächstgebrannten derselben auszusuchen.

2. Ziegel sind auf ihre Druckfestigkeit in ungefähr würfelförmigen Stücken zu prüfen, die durch Aufeinanderlegen je zweier halber Steine erhalten werden, welche durch eine schwache Mörtelschicht aus reinem Portlandcement zu verbinden und an ihren Druckflächen durch Ueberziehen mit einer eben solchen Mörtelschicht abzugleichen sind. Es sind dabei mindestens 6 Probestücke zu prüfen.

3. Ferner ist das spec. Gewicht der Ziegelsteine zu bestimmen.

4. Zur Controle der Gleichförmigkeit des Materials ist die Porosität der Steine zu ermitteln; dazu sind dieselben vorerst zu trocknen und sodann bis zur Sättigung unter Wasser zu halten. Dabei werden 10 Stück auf einer eisernen Platte völlig ausgetrocknet und gewogen; darauf werden sie 24 Stunden in Wasser gelegt, und zwar so, dass das Wasser höchstens bis zur Hälfte der Steindecke reicht, dann weitere 24 Stunden ganz mit Wasser bedeckt, oberflächlich abgetrocknet und wieder gewogen und so die durchschnittliche Wasseraufnahme bestimmt. Die Porosität ist immer auf Raumtheile zu berechnen, doch

1) Thonindustrieztg. 1893 S. 311.

ist daneben auch das Gewicht des aufgenommenen Wassers in Procenten anzugeben.

5. Die Prüfung auf **Frostbeständigkeit** hat in folgender Weise zu geschehen:

a) 5 der vorhin mit Wasser gesättigten Steine sind in diesem Zustande auf Druckfestigkeit zu prüfen;

b) die anderen 5 werden in einen Eisschrank gestellt, welcher die Hervorbringung einer Temperatur von mindestens — 15° gestattet und darin 4 Std. gelassen; darauf werden sie herausgenommen und mittels Wasser auf 20° aufgethaut. Etwa sich loslösende Theile verbleiben bis zum Ende der ganzen Operation in den Gefässen, in welchen das Aufthauen erfolgt. Das Frierenlassen wird 25mal wiederholt, die abbröckelnden Theile werden getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen. Namentlich ist unter Zuhilfenahme der Lupe darauf zu achten, ob Risse oder Absplitterungen auftreten;

c) nach dem Frierenlassen der Steine ist eine Druckprobe vorzunehmen. Die Steine werden zu dem Zwecke getrocknet. Das Resultat ist mit dem der Druckprobe trockner Steine (s. o. unter Nr. 2) zu vergleichen;

d) das Frierenlassen der Steine gibt keinen Anhalt für die absolute Frostbeständigkeit; der Werth der Untersuchung ist nur ein relativer, weil sie nur erkennen lässt, welche Steine am leichtesten durch Frostwirkung zerstört werden können.

6. Zur Prüfung der Ziegelsteine auf das Vorhandensein löslicher Salze werden 5 solche Steine, und zwar wieder die schwächstgebrannten einer Lieferung und solche, welche noch nicht vom Wasser berührt worden sind, der Untersuchung unterworfen. Von denselben werden nur Massentheile aus dem Inneren verwendet und werden sie zu dem Zwecke nach drei Richtungen gespalten und von den je 8 Spaltstücken, die nach dem Steininnern gelegenen Ecken abgeschlagen. Dieselben werden gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 Quadratcentim. geht, dann wird durch ein Sieb von 4900 Maschen der feine Staub abgesiebt und das zwischen dem 900- und 4900-Maschensieb verbleibende Material untersucht. Es werden 25 Grm. mit 250 Kubikcentim. destillirtem Wasser ausgelaugt, unter ungefährem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze wird durch Verdampfen der Lösung und schwaches Glühen festgestellt. Die Menge an löslichen Salzen ist in Procenten vom Steingewicht anzugeben. Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysirt werden.

7. Die Prüfung auf kohlensauren Kalk, Schwefelkies, Marienglas und ähnliche Stoffe soll in erster Linie am ungebrannten Thon vorgenommen werden, wozu zwei ungebrannte Ziegelsteine einzuliefern sind. Dieselben werden in Wasser aufgeweicht und die groben Theile durch Durchsieben durch ein Sieb von 400 Maschen auf 1 Quadratcentim. (etwa $^1/_3$ Millim. lichte Maschenweite) ausgesondert. Der so gewonnene Sand ist durch die Lupe und durch Salzsäure auf seine mineralogischen Bestandtheile zu prüfen. Finden sich darin Verunreinigungen von kohlensaurem Kalk, Schwefelkies, Marienglas u. dgl., so sind Steinstücke, etwa diejenigen, welche von der Prüfung auf lösliche Salze zurückgeblieben sind, im Papin'schen Topf auf etwaige Schädigung durch diese zu prüfen. Sie werden im Papin'schen Topf so aufgestellt, dass sie nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Wasserdampf getroffen werden. Der Ueberdruck des Dampfes soll $^1/_4$ Atm. betragen, die Zeitdauer des Versuches drei Stunden. Etwaige Absplitterungen sind mittels der Lupe festzustellen.

## Dachziegel.

1. Bei der Charakteristik der zu prüfenden Dachziegel sollen die Maximal- und Minimalabmessungen angeführt werden.

2. Das spec. Gewicht soll an gepulverter Masse bestimmt werden, die durch ein Sieb von 900 Maschen auf den Quadratcentim. hindurch gegangen und von der

der feinste Staub durch ein Sieb von 4900 Maschen entfernt ist. Die Bestimmung soll mittels Volumenometer geschehen.

3. Das Volumgewicht soll an mit Wasser gesättigten Stücken durch Ermittelung des verdrängten Wassers, d. h. auf hydrostatischem Wege, gefunden werden. In solchen Fällen, wo durch die Wassersättigung grössere Verluste z. B. durch ausgelaugte Salze u. dgl. eintreten können, soll das Volumgewicht im Volumenometer bestimmt werden, wobei die Probestücke mittels Paraffin zu umhüllen sind.

4. Die Prüfung auf das Wasseraufsaugevermögen, sowie

5. die Bestimmung der wasserlöslichen Salze und

6. die Prüfung auf schädliche Einmengungen, wie löschfähige Kalktheile u. dgl., sollen in analoger Weise wie bei Prüfung der Ziegel- oder Backsteine durchgeführt werden.

7. Die Prüfung des Wasseraufsaugevermögens der Oberfläche sowie der etwaigen Wasserdurchlässigkeit des Scherbens soll in folgender Art erfolgen: Es werden Scherbenstücke in einer Grösse ausgewählt, dass dieselben 20 bis 25 Kubikcentim. Wasser aufzusaugen vermögen. Diese Scherbenstücke werden getrocknet und an den Rändern mit Wachsanstrich versehen; dann werden cylindrische Röhren von 10 Quadratcentim. lichtem Querschnitt mittels Wachs aufgedichtet. Es wird beobachtet:

a) die Zeit, während welcher 10 Kubikcentim. Wasser einziehen, die mittels Pipette in die Röhre von 10 Quadratcentim. Querschnitt gebracht werden;
b) die Zeit, welche vergeht, bis bei weiterer Wassereinführung von 10 bis 15 Kubikcentim. sich an der unteren Fläche thauartige Durchfeuchtung des Scherbens zeigt;
c) die Zeit, welche vergeht, bis sich etwaige Tropfenbildung an der unteren Fläche bei weiterer Einführung von 10 Kubikcentim. Wasser in das Rohr zeigt, resp. das Quantum Wasser, das bei etwaiger Durchlässigkeit der Dachziegel in ein untergesetztes Becherglas tropft.

8. Die Bruchfestigkeit der Dachziegel soll der Art bestimmt werden, dass die untere Fläche derselben mit zwei Leisten aus Portlandcement in der Breite von etwa 1 Centim. bei einer lichten Entfernung derselben von 20 Centim. versehen wird, während in der Mitte der oberen Seite eine Leiste von etwa 1 Centim. Breite aus Portlandcement der Breite des Ziegels nach aufgebracht wird. Die zu prüfenden Ziegel werden auf den unteren Leisten aufgelagert und wird die Belastung auf die obere Leiste aufgebracht.

### Prüfung der hydraulischen Bindemittel.

A. Allgemeines. 1. Wenn es sich um die Verwendung hydraulischer Bindemittel zu einem bestimmten Zwecke handelt, so muss bei der Prüfung derjenigen derselben, unter denen die Auswahl getroffen werden soll, diesem Verwendungszwecke und den zur Verfügung stehenden Zuschlagsmaterialien (Sand, Kies, Schlacken u. dgl.) Rechnung getragen werden, d. h. die Proben sind im engsten Anschluss an den Verwendungszweck und mit den zur Verfügung stehenden Zuschlagsmaterialien auszuführen. Solche Proben sind durch die sogen. Normenproben nicht zu ersetzen.

Kanaldeckel und -Röhren sollen nach der Methode von Prof. Bauschinger geprüft werden (s. „Mittheilungen aus dem mech. tech. Laboratorium der techn. Hochschule in München" Heft VII).

2. Die Zug- und Druckfestigkeit des Cementmörtels, so wie sie jetzt normengemäss bestimmt wird, ist für die Dauerhaftigkeit der Bauten nicht allein maassgebend, es kommen vielmehr noch mehrere gewichtige Momente in Betracht, beispielsweise Wetterbeständigkeit, Sprödigkeit, Wasserundurchlässigkeit, Adhäsionsfestigkeit, Volumenbeständigkeit der Mörtel, welche für die Dauerhaftigkeit der Bauten von dem grössten Belang sind. Da die jetzt schon erreichten Festigkeiten des Cementmörtels nicht ausgebeutet werden können, so erscheint eine weitere Steigerung derselben vom Standpunkte der Mörteltechnik aus nicht erforderlich.

B. Benennung. 1. Hydraulische Kalke sind Erzeugnisse, welche durch Brennen von mehr oder weniger thon- (oder kieselsäure-) haltigen Kalken gewonnen werden und, mit Wasser genetzt, sich ganz oder theilweise zu Pulver löschen. Nach örtlichen Verhältnissen werden dieselben in Stückform oder hydratisirt in Mehlform in den Handel gebracht.

2. Romancemente sind Erzeugnisse, welche aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und bei Netzung mit Wasser nicht löschen, sondern durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden müssen.

3. Portlandcemente sind Erzeugnisse, welche aus natürlichen Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen thon- und kalkhaltiger Stoffe durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden und auf einen Gewichtstheil Hydraulefaktoren mindestens 1,7 Gewichtstheile Kalkerde enthalten. Zur Regulirung technisch-wichtiger Eigenschaften ist ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2 Proc. des Gewichts ohne Aenderung des Namens zulässig.

4. Hydraulische Zuschläge sind natürliche oder künstliche Stoffe, welche im Allgemeinen nicht selbständig, sondern in Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, aus geeignetem vulkanischen Tuff (Trassstein) erzeugter Trass, Hochofenschlacken, gebrannte Thone u. s. w.

5. Puzzolancemente sind Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung pulverförmiger Kalkhydrate mit staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen gewonnen werden.

6. Gemischte Cemente sind Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen gewonnen werden. Derartige Bindemittel sind nach dem Grundstoff und der Angabe des Zuschlages ausdrücklich als gemischte Cemente zu benennen.

C. Prüfung: 1. Gewicht: a) Die Bestimmung des spec. Gewichts eines hydraulischen Bindemittels (des spec. Gewichts der Körner nämlich) soll einheitlich mittels des sog. Volumenometers erfolgen.

b) Zur Bestimmung des Volumengewichts eines hydraulischen Bindemittels ist ein cylindrisches Normallitergefäss von 10 Centim. Höhe zu benutzen. In dasselbe wird

α) eingesiebt und zwar maschinell mit dem Apparat von Tetmajer,

β) eingerüttelt und zwar ebenfalls maschinell mit dem Apparat von Tetmajer und

γ) eingeschüttet mit der Hand unter Benutzung des Fülltrichterapparates und des Normallitergefässes.

2. Feinheit der Mahlung: Die Feinheit der Mahlung hydraulischer Bindemittel ist mittels Sieben von 900 und 4900 Maschen auf den Quadratcentim. für Portlandcement und von 900 und 2500 Maschen für die übrigen hydraulischen Bindemittel zu bestimmen und dabei zu jeder Probe die Menge von 100 Grm. zu verwenden. Die Drahtstärken jener Siebe sollen sein

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei 4900 | 2500 | 900 | Maschen auf den Quadratcentim. |
| 0,05 | 0,07 | 0,1 | Millim. |

und wird empfohlen, die Siebe von nur einer Quelle zu beziehen.

3. Abbindungsverhältnisse: α) Für alle hydraulischen Bindemittel mit Ausnahme der Puzzolane (Trass):

a) die Abbindungsverhältnisse sind immer bei einer Temperatur von 15 bis 18° zu untersuchen.

b) Sie sind zu ermitteln an einem Brei von Normalconsistenz. Zur Feststellung derselben dient der mit der Normalnadel zu vereinigende Consistenzmesser, bestehend aus einem Schaft mit 300 Grm. Gewicht und 1 Centim. Durchmesser und einer cylindrischen Dose von 4 Centim. Höhe und 8 Centim. Weite aus einem wasserundurchlässigen, schlechten Wärmeleiter (am besten Hartgummi). — Zur Bestimmung der Normalconsistenz rühre man 400 Grm. des hydraulischen Bindemittels mit einer angenommenen Wasser-

menge zu einem steifen Brei, arbeite diesen mittels eines löffelartigen Spatels, und zwar bei Langsambindern genau drei Minuten lang, bei Raschbindern eine Minute lang durch, und fülle, ohne zu rütteln, die Dose des Consistenzmessers. Nach erfolgtem Abstrich der Breioberfläche wird der Schaft des Consistenzmessers behutsam in den Brei abgelassen. — Die Breiconsistenz eines hydraulischen Bindemittels ist als normal anzusehen, wenn der Schaft des Consistenzmessers in einer Höhe von 6 Millim. über der Bodenfläche der Dose stecken bleibt.

c) Die Abbindungsverhältnisse sind zu ermitteln mittels einer 300 Grm. schweren Normalnadel mit 1 Quadratmillim. kreisförmiger Querschnittsfläche und derselben Dose wie vorhin. — Man rühre 400 Grm. des hydraulischen Bindemittels mit der unter b) bestimmten Wassermenge zu einem Brei an, indem man bei Langsambindern drei Minuten, bei Raschbindern eine Minute lang umrührt und fülle damit die Dose eben auf. — Der Erhärtungsbeginn ist eingetreten, wenn die Nadel den Kuchen nicht mehr gänzlich durchdringt. Er kann bei Raschbindern auch mittels des Thermometers bestimmt werden. — Um die Bindezeit zu bestimmen, kehrt man die Dose um. Jedes hydraulische Bindemittel kann als abgebunden bezeichnet werden, sobald die Erhärtung soweit vorgeschritten ist, dass die Normalnadel am Kuchen keinen Eindruck mehr hinterlässt. Die hierzu erforderliche Zeit heisst Bindezeit. — Ob ein hydraulisches Bindemittel als rasch oder langsam bindend zu bezeichnen sei, entscheidet der Erhärtungsanfang.

d) Als Vorprobe für die Bestimmung der Bindezeit kann auch die Kuchenprobe gemacht werden. Dabei werden 100 Grm. des zu prüfenden Cements mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz, bei Langsambindern drei, bei Raschbindern eine Minute lang angerührt und daraus auf ebener Glasplatte ein Kuchen von etwa 2 Centim. Dicke geformt. Derselbe gilt als abgebunden, wenn er einem leichten Druck mit dem Fingernagel widersteht.

e) Zusatz: Es ist wünschenswerth, dass, von der Normalconsistenz ausgehend, Abbindungsversuche auch mit höheren Wasserzusätzen gemacht werden.

β) Für Puzzolane (Trass). Die feingepulverte, bei 100° bis 110° getrocknete Puzzolane wird auf den Glühverlust (gebundenes Wasser) und mittels der 300 Grm. schweren Normalnadel mit 1 Quadratmillim. kreisförmigem Querschnitt auf die Anfangserhärtung unter Wasser bei möglichst 15°, jedenfalls unter Berücksichtigung der Temperatur, geprüft in einer Mischung von 2 Th. Puzzolane (Trass), 1 Th. Kalkhydratpulver und 1 Th. Wasser. Der in die Dose eingefüllte und glatt abgestrichene Mörtel soll sofort unter Wasser gebracht und nach 2, 3, 4 und 5 Tagen in der Weise geprüft werden, dass ermittelt wird, mit welcher Belastung die obige Normalnadel den Mörtel durchdringt, wobei die angewendete Dose jedoch nicht über 4 Centim. hoch sein darf.

4. Volumenbeständigkeit: α) Portlandcement.

a) Zur Gewinnung eines rascheren Urtheils über die Volumenbeständigkeit von Portlandcement bei Erhärtung im Wasser oder im vor Austrocknung geschützten Zustande wird die einfache Darrkuchenprobe empfohlen, welche wie folgt auszuführen ist: Der Cement wird mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz angerührt und auf einer ebenen dünnen Glasplatte zu Kuchen von 8 bis 10 Centim. Durchmesser und etwa 2 Centim. Dicke ausgegossen. — Zwei dieser Kuchen, welche zur Vermeidung von Schwindrissen vor Austrocknung zu schützen sind, werden nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden, mit ihrer ebenen Fläche auf einer ebenen Metallplatte ruhend, einer Temperatur von 110° bis 120° so lange (mindestens aber eine Stunde lang) ausgesetzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. — Zeigen die Kuchen nach dieser Behandlung weder Krümmungen noch Kantenrisse, so ist das betreffende Bindemittel als volumenbeständig zu betrachten, im anderen Falle ist das Resultat der jetzt allgemein gebräuchlichen Kuchenprobe auf Glasplatten abzuwarten, welche als entscheidend gilt. — Bei Anwesenheit von mehr als 3 Proc. wasserfreiem schwefelsauren

Kalk (oder entsprechendem Gehalt an ungebranntem Gyps) ist die Darrprobe nicht maassgebend.

b) Die entscheidende Probe auf Volumenbeständigkeit ist die Kuchenprobe auf Glasplatten (Plattenprobe), welche folgendermaassen auszuführen ist: 100 Grm. des zu prüfenden Cements werden mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz angerührt und daraus auf einer ebenen Glasplatte ein Kuchen von etwa 2 Centim. Dicke geformt. Zwei dieser Kuchen, welche zur Vermeidung von Schwindrissen vor Austrocknung geschützt wurden, werden nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden, unter Wasser aufbewahrt und gilt das Bindemittel als volumbeständig, wenn die Kuchen nach Verlauf von 28 Tagen keinerlei Krümmungen oder Kantenrisse zeigen.

c) Die Kochprobe ist als unbedingt zuverlässigste und schnellste Probe zur Ermittelung der Volumenbeständigkeit für Portlandcement, Schlackencement und Trass anzusehen.

Die nachstehend beschriebene Ausführung der Kochprobe wurde der Sub-Commission zur Prüfung und seinerzeitigen Berichterstattung zugewiesen.

Die Ausführung der Kochprobe. 50 Grm. des zu prüfenden Cements werden in annähernd Normalconsistenz, d. h. mit 13 bis 15 Grm. Wasser, eine Minute lang durchgearbeitet und zu den bekannten Glasplattenkuchen (1 Centim. in der Mitte dick, nach den Rändern dünn auslaufend) angemacht; in einem mit Wasserdampf gesättigten bedeckten Raume 24 Stunden der Erhärtung überlassen, sodann entweder von der Glasplatte gelöst oder auch mit der Glasplatte in ein kaltes Wasserbad verbracht, welches langsam, d. h. in etwa 10 Minuten zum Sieden gebracht wird, zweckmässig bei aufgelegtem Deckel zur Beschränkung der Wasserverdampfung. Der Kuchen soll ganz im kochenden Wasser sich befinden; im Falle Wasser nachzugeben ist, soll dieses in kleinen Portionen geschehen, sodass das Wasser immer alsbald wieder auf den Kochpunkt kommt. — Der ständigen Commission wird ferner empfohlen, bei Prüfung der Methoden zur Ermittelung der Volumenbeständigkeit auch die Cement-Sandmischungen zu berücksichtigen.

$\beta$) Hydraulische Kalke und Romancemente.

a) Für dieselben wird die unter $\alpha$) b) angeführte Plattenprobe unter Wasser anempfohlen.

b) Die Würdigung der Kochprobe für diese hydraulischen Bindemittel wird der ständigen Commission anheimgegeben.

$\gamma$) Puzzolane (Trass).

a) Für dieselben wird die folgende Methode empfohlen: Eine Mischung von 2 Th. Puzzolane (Trass), 1 Th. Kalkhydratpulver und 1 Th. Wasser wird in eine oben offene, nach unten sich etwas verjüngende, starkwandige Metalldose (verzinktes Eisenblech) von 3 bis 4 Centim. Höhe und 6 bis 8 Centim. oberer Weite eingefüllt, glatt abgestrichen und sofort in ein mit Wasser gefülltes Gefäss gesetzt, sodass das Wasser 2 Centim. hoch über dem oberen Rande der Dose steht. Der erhärtende Mörtel darf weder über den Rand der Dose hervorstehen, noch sich wölben. Die Dose muss einen festen Boden haben, damit der Mörtel sich nur nach oben hin ausdehnen kann.

b) Die Kochprobe ist als unbedingt zuverlässigste und schnellste Probe zur Ermittelung der Volumenbeständigkeit auch für Trass anzusehen.

5. Festigkeitsproben: $\alpha$) Für alle hydraulischen Bindemittel mit Ausnahme der Puzzolane (Trass).

a) Die Festigkeitsproben sollen an Mischungen von 1 Th. des Bindemittels mit 3 Th. Sand gemacht werden. Es ist jedoch wünschenswerth, dass auch Proben mit höherem Sandzuschlag ausgeführt werden.

b) Der zu verwendende Sand soll Normalsand sein, zu erzeugen aus möglichst reinem Quarzsand. — Normalsand im engeren Sinne, d. h. solcher, auf den alle Vergleiche sich beziehen sollen, ist der Sand von Freienwalde, der durch Drahtsiebe von 60 und 120 Maschen erzeugt ist. — Den anderen Ländern,

ausser Preussen, soll es überlassen bleiben, sich ihren Normalsand zu beschaffen, und zwar womöglich der Art, dass er mit jenem Normalsand von Freienwalde von gleicher Wirkung in Bezug auf die erzielten Festigkeitsresultate sein soll. Ist dies nicht zu ermöglichen, so sollen zweckmässige Vergleichs-Coëfficienten zu ermitteln gesucht werden.

c) Die Drahtstärken jener Sandsiebe sollen sein beim

| | |
|---|---|
| 60 | 120 Maschensieb |
| 0,38 | 0,32 Millim. |

d) Von dem Normalsand ist das Volumgewicht mittels des Normallitergefässes im eingesiebten Zustande festzustellen.

e) Die maassgebende, werthbestimmende Festigkeitsprobe ist die Druckprobe; sie wird an Würfeln mit 50 Quadratcentim. Querschnittfläche vorgenommen.

f) Die gewöhnliche Qualitätsprobe (Controlprobe für die abzuliefernde Waare) ist die Zugprobe, vorgenommen mittels des Deutschen Normalapparats an Probekörpern von der deutschen Normalform mit 5 Quadratcentim. Bruchquerschnitt.

g) Die Bestimmung der Normal-Mörtelconsistenz und die Aufsuchung einer zweckmässigen maschinellen Herstellung der Probekörper, insbesondere der Bedingungen, durch welche gleiche Dichte der Zug- und Druckkörper erzielt wird, bleibt der ständigen Commission überwiesen. Bis auf Weiteres können Zug- und Druckkörper von Hand hergestellt werden und zwar von möglichst gleicher Dichte.

h) Zur Erhebung der Zug- und Druckfestigkeit sind für jede Altersklasse je 6 Probekörper nöthig. Das arithmetische Mittel aus den vier höchsten der gewonnenen Zahlen ist als maassgebend anzusehen.

i) Sämmtliche Probekörper müssen die ersten 24 Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume in der Luft, die übrige Zeit bis unmittelbar zur Vornahme der Probe unter Wasser von der Temperatur 15° bis 18° aufbewahrt werden, das alle 7 Tage zu erneuern ist.

k) Als maassgebende Probe wird für sämmtliche Bindemittel die 28 Tageprobe angesehen. — Zur Beurtheilung der Qualität in kürzerer Zeit kann für Portlandcement auch die Festigkeit des Mischungsverhältnisses 1:3 nach 7 Tagen ermittelt werden.

Bezüglich der Beurtheilung der Qualität in noch kürzerer Zeit, in 3 Tagen, beschloss die Conferenz in Wien: Die Proben mit reinem Cement (Portland- und Schlackencement) bieten allein keine hinreichende Grundlage für die richtige Beurtheilung dieser Produkte. — Die mit Normalsand im Gewichtsmischungs-Verhältniss von 1:3 hergestellten Probekörper bieten zwar keine hinreichend sichere Grundlage für die Beurtheilung des vollen Werthes bei Portland- und Schlackencementen, lassen aber immerhin einen beiläufigen Schluss auf die Güte des Materials ziehen und es wird deshalb die Einführung der Dreitag-Sandprobe empfohlen. — Hierbei empfiehlt die Conferenz, es mögen zur Herstellung der Probekörper nur solche Maschinen verwendet werden, die es möglich machen, bei Aufwendung der normalen Rammarbeit sowohl Zug- als Druckproben in möglichst gleicher Zeit herzustellen. — Der zur Verwendung gelangende Normalsand hat natürlich vorkommender reiner Quarzsand zu sein. — Zur Prüfung der Druckfestigkeit sind Präcisionsmaschinen zu verwenden.

Die Ausarbeitung von Vorschlägen, in welcher Weise die übrigen hydraulischen Bindemittel in kürzerer Zeit auf ihre Qualität beurtheilt werden können, bleibt der ständigen Commission überlassen und soll dabei insbesondere auf die Durchführung chemischer Analysen Bedacht genommen werden. — Würdigung der Nadelprobe hierbei (Bestimmung des Gewichts, unter welchem eine Nadel oder ein Piston bis zu einer bestimmten Tiefe in das erhärtende Bindemittel eindringt), sowie des Einflusses warmer Bäder auf die Beschleunigung des Erhärtungsvorganges. —

β) Die Prüfung auf Festigkeit der Puzzolane- (Trass-) Mörtel soll einheitlich geschehen an einer Mischung aus 2 Th. Puzzolane (Trass), 1 Th. Kalkhydrat-

pulver, 3 Th. Normalsand und 1 Th. Wasser. Die Behandlung soll im übrigen die gleiche sein, wie für Cementproben, insbesondere sollen auch die Puzzolane-(Trass-) Mörtel vor dem Versenken unter Wasser 24 Stunden an der Luft in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum aufbewahrt werden. Für besondere Zwecke können die Probekörper auch sofort nach der Herstellung unter Wasser gebracht werden; in solchen Fällen empfiehlt es sich, den Wasserzusatz für die Mörtelbildung um $^1/_{10}$ zu erhöhen. Die Beobachtung der Wärmeverhältnisse ist für alle Puzzolane- (Trass-) Mörtel von grösster Wichtigkeit; wenn irgend möglich soll eine Temperatur von 15° bis 18° für das Anmache- und Aufbewahrungswasser innegehalten werden. Zu den Puzzolane- (Trass-) Mörtelproben soll nur reinster Luftkalk (Marmorkalk) angewendet werden, da die Festigkeit in hohem Maasse von dem Kalk abhängig ist. — Stellen sich Bauverwaltungen die Puzzolane (den Trass) aus Tuffstein (Trassstein) selbst her, so ist das Gestein für die Probenahme so fein zu pulvern, dass 75 Proc. das 900-Maschensieb und 50 Proc. das 4900-Maschensieb mit den oben angegebenen Drahtstärken passiren. — Bei der Zerkleinerung dürfen keine gröberen Theile ausgesiebt und fortgeworfen werden, sondern die Zerkleinerung muss so lange fortgesetzt werden, bis alles die vorgeschriebene Feinheit besitzt.

6. Adhäsionsfestigkeit: Die Ermittelung genügender Prüfungsmethoden, bei denen womöglich der deutsche Normalfestigkeitsapparat verwendet werden soll, bleibt der ständigen Commission überlassen.

7. Ausgiebigkeit verschiedener hydraulischer Bindemittel bei der Mörtelbereitung: Die Ausgiebigkeit des Mörtels wird entweder mittels des bekannten Mörtel-Volumenometers ermittelt oder rechnungsmässig nach Stahl's Methode. In Bezug auf letztere muss auf das XIV. Heft der „Mittheilungen aus dem mech. techn. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule“ Seite 252 bis 270 verwiesen werden.

8. Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel. — In Folge eines Vortrages, den Debray auf der Berliner Conferenz hielt, wurde der ständigen Commission die Aufgabe gestellt: Ermittelungen über die Einwirkung des Meerwassers auf hydraulische Bindemittel anzustellen. Bei der Berichterstattung hierüber auf der Wiener Conferenz zeigte sich eine Meinungsverschiedenheit schon betreffs der Form der Probestücke und der Art der Durchführung der Proben. Deshalb wurde die Frage an die Sub-Commission zurückgewiesen und derselben anheimgestellt, die Methoden der Prüfung sich selbst zu wählen. — Bei den Versuchen sollen auch hoch magere Feinsandmischungen berücksichtigt werden.

## VI. Gruppe.

# Nahrungs- und Genussmittel.

### Mehl und Brot.

Teigtheilmaschinen von L. Henkel (D. R. P. Nr. 66510), — Ch. Fleck (D. R. P. Nr. 66 752), — H. Boldt (D. R. P. Nr. 67695), — J. Vicars (D. R. P. Nr. 65577), — F. Wolfrum (D. R. P. Nr. 68816), — Werner & Pfleiderer (D. R. P. Nr. 68826), — F. Tretop (D. R. P. Nr. 70111), — C. Schäfer (D. R. P. Nr. 70530), — H. Pelzer (D. R. P. Nr. 70816). — Knetmaschine von F. Westmeyer (D. R. P. Nr. 61479 und 69454).

Backofen. Nach D. Grove (D. R. P. Nr. 68815) ist der Backkasten *g* (Fig. 123) auf Trägern *h* der Innenwandung des Backraumes befestigt, wobei die an der geschlossenen Calorifere *d* erhitzte Luft den Backofen umziehen und nach Abgabe von Wärme wieder zur Calorifere zurückgelangen kann (vgl. J. 1892. 685).

Der Unter- und Oberfeuerungs-Backofen von C. Th. Seidel (D. R. P. Nr. 70099) besitzt nur eine Feuerung. Mit Hülfe der Kanäle *bc* und *e* (Fig. 124) und der am hinteren bezw. anderen Theile

Fig. 123.

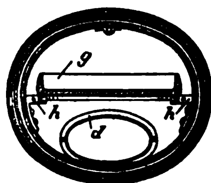
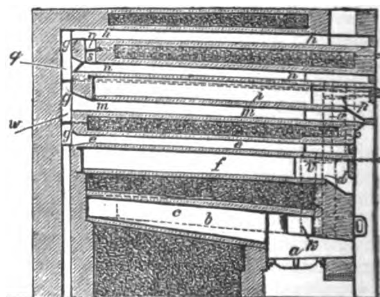



Fig. 124.




des Ofens angeordneten senkrechten Kanäle *d* und *g* erhält bei entsprechender Stellung der Schieber *vw* und *k* der Backraum *f* gleichzeitig

oder getrennt Unter- und Oberhitze. Ferner ist ein zweiter Backraum *i* über *f* vorgesehen und sind die Kanäle *m* und *n* am vorderen Ende mit der Feuerung *a* durch von den Kanälen *d* abgezweigte, mittels Schieber *p* abschliessbare Kanäle *o* verbunden, am hinteren Ende mit den durch Schieber *q* abschliessbaren Rückwandskanälen *g* und den durch Schieber *r* abschliessbaren, in die Kanäle *h* einmündenden Kanälen *s*. Durch entsprechende Schieberstellung kann man auch für den Backraum *i* gleichzeitig oder getrennt Ober- und Unterhitze erhalten.

Backofenverschluss von H. Michaelis (D. R. P. Nr. 61630). — Verschiebbarer Kohlenkasten für Backöfen von J. Dethier (D. R. P. Nr. 69602). — Transportabler Feldbackofen von A. Godelle (D. R. P. Nr. 70805).

Backofen von Werner & Pfleiderer (D. R. P. Nr. 66841 und 67987). Die Backfläche des ausziehbaren Backherdes für Backöfen besteht aus einem aufrollbaren oder endlosen Lattenband, welches durch eine vorn an dem Backherd angebrachte Kurbel o. dgl. bewegt werden kann.

Der Backofen von A. Seidl (D. R. P. Nr. 70485) enthält eine Vorrichtung mit auf- bezw. absteigender und gleitender Bewegung, wodurch die Backwaare durch die verschieden heissen Zonen (Schwülen) des Backofens geführt, bezw. in demselben nach hinten und wieder nach vorn geschoben bezw. emporgehoben werden. Der Ofen besitzt zwei Etagen (eine zum Vor- und eine zum Zurückschieben) und eine Oeffnung oder eine Etage nur zum Zurückschieben und zwei Bedienungsöffnungen.

Kornraden. Für den Nachweis der Kornrade im Brot ist nach Kobert und Kruskal[1]) die mikroskopische Prüfung, welche aber eine genaue Kenntniss der Structurverhältnisse erfordert, wichtig. Einfacher ist die chemische Prüfung, für welche die bekannten Methoden von Vogl, Petermann und Hager angeführt werden. Hand in Hand mit dem chemischen Nachweis muss der physiologische Nachweis der Saponinsubstanzen geführt werden. — C. Kornauth[2]) bezweifelt die Giftigkeit der Kornrade. Brot aus Mehl mit 40 Proc. Kornrade wurde ohne Schaden gegessen (vgl. S. 773).

Die Feinheit der Mehle steht nach V. Vedrödi[3]) in Beziehung zum Aschengehalt; das feinste Mehl enthält die wenigste Asche. Er will die Mehle in folgender Weise markiren:

| Die Marke | bei einem Aschengehalte |
|---|---|
| Nr. 0 | 0,20 bis 0,34 Proc. |
| „ 1 | 0,35 „ 0,39 |
| „ 2 | 0,40 „ 0,52 |
| „ 3 | 0,44 „ 0,43 |
| „ 4 | 0,53 „ 0,60 |

1) Pharm. Post 1892; Pharm. Centralh. 1893 S. 261.
2) Pharm. Post 1893 S. 65.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 695.

| Die Marke | bei einem Aschengehalte |
|---|---|
| Nr. 5 | 0,61 bis 0,70 Proc. |
| „ 6 | 0,71 „ 1,16 |
| „ 7 | 1,17 „ 1,80 |
| „ 8 | 1,81 „ 3,15 |

(Die Allgemeingiltigkeit dieses Zusammenhanges ist noch zu beweisen: vgl. J. 1892. 680.)

Blaues Getreide. Nach Th. Waage[1]) finden sich blaue Kleberzellen selten beim Weizen, häufig bei Roggen. Er hält unter allen bisher bekannt gewordenen Methoden zur Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl die von Wittmack angegebene Bestimmung der Verkleisterungstemperatur für die beste. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft der Roggenstärke, bei wesentlich niedrigerer Temperatur zu verkleistern als Weizenstärke. Man rührt dazu 2 Grm. des zu prüfenden Mehles, unter Vermeidung auch der geringsten Klümpchenbildung, mit Wasser an, gibt die Mischung in ein Becherglas, bringt den Inhalt auf 100 Kubikcentim., hängt dieses in ein grösseres Becherglas, welches soweit mit kaltem Wasser angefüllt ist, dass dieses nach Einhängen des kleineren Glases gut so hoch steht, wie die Flüssigkeit in letzterem und erwärmt das Ganze dann im Wasserbade. Die Temperatur des Mehlwassers, welches fortwährend umgerührt werden muss, wird mit einem in $^1/_{10}$-Grade getheilten Thermometer gemessen. Ist die Quecksilbersäule auf etwa 62° gestiegen, so nimmt man das kleinere Becherglas rasch heraus: die Temperatur steigt dann trotz der Luftkühlung noch etwas weiter, was, sobald 62,5° erreicht sind, durch Eintauchen des Glases in eine Schale kalten Wassers plötzlich zum Aufhören gebracht wird. Hierauf wird der Bodensatz (etwa darin doch vorhandene Klümpchen bleiben stets unberücksichtigt) mikroskopisch betrachtet. Die Roggenstärkekörner sind dann fast sämmtlich aufgequollen, die meisten schon geplatzt, alle grossen haben ihre ursprünglich linsenartige Form zum Theil ins Unkenntliche verändert, und nur einige wenige kleine erscheinen kaum oder nicht angegriffen. Die Weizenstärkekörnchen sind dagegen grossentheils unverändert, eine Anzahl der grösseren erscheint vielleicht etwas gequollen, allein ihr Lichtbrechungsvermögen hat kaum gelitten, und sie zeigen deshalb unter dem Mikroskop meist scharfe, schwarze Ränder, wie in normalem Zustande. Es kommen zwar auch Weizenmehlsorten vor, deren Stärkekörnchen ein weniger charakteristisches Verhalten zeigen, doch sind das sehr seltene Ausnahmen. — Waage hebt aber hervor, dass eine Methode zum absolut sicheren Nachweise von Weizen- im Roggenmehle auch heute noch nicht bekannt ist, dass vielmehr ein solcher ausreichender Nachweis nur als das Endergebniss einer Reihe von verschiedenen Prüfungen erreicht werden kann.

Wittmack warnt davor, dass ein Sachverständiger an die Untersuchung eines Mehles mit dem Wunsche herantrete, durchaus

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 73, 716 u. 744.

etwas finden zu wollen. Man könne leicht im Roggenmehl ein einzelnes Weizenhaar von einem zufällig beigemengten Weizenkorn, ein Stärkekorn von einer Wicke, die als Verunreinigung im Roggen gewesen, als Beweise für Weizen- oder Hülsenfrucht-Zusatz ansehen. Man müsse stets Controluntersuchungen mit reinen Mehlen vornehmen, die man sich durch Stossen von ausgelesenen Körnern im Mörser zu bereiten hätte. Die Verkleisterungsmethode bei 62,5° erscheint für die feinsten Mehle mit das beste Mittel, doch kommt es auch da vor, dass Roggenstärkemehlkörner nicht völlig verkleistert werden, oder ganz ungequollen bleiben, namentlich die kleineren. Daneben ist auf die Haare grosser Werth zu legen. Ganz besonders ist zu beachten, dass die ganz kurzen Haare des Roggens nicht maassgebend sein dürften, da sie oft dickwandig sind. — Der Aschengehalt hat besonderen Werth bei Prüfung der Vergährungsfähigkeit eines Mehles. Die Müller erhalten nämlich den Getreidezoll zurückerstattet, wenn sie Mehl ausführen. Dabei wird angenommen, dass aus 100 Kilogrm. Roggen sich 65 Kilogrm. Mehl, aus 100 Kilogrm. Weizen 75 Kilogrm. Mehl gewinnen lassen. So oft ein Müller also 65 beziehentlich 75 Kilogrm. Mehl ausführt, wird ihm der Zoll für 100 Kilogrm. Getreide gutgeschrieben. Die Steuerbehörde befürchtet nun, dass mitunter mehr ausgemahlen werde und wünscht ein Mittel, um die Grenze festzustellen. van den Wyngaert hat bereits i. J. 1889 deswegen „Typen“ aufgestellt, die alle Jahre zu erneuern wären, und der Behörde empfohlen, danach abfertigen zu lassen; leider sind diese „Typen“ noch nicht eingeführt. Man kann den Aschengehalt solcher Typen sehr wohl als Maassstab benutzen. Die Roggentype hatte 1,61 Proc. Asche; man wird einen Spielraum bis 1,75 Proc. zulassen können. Die Weizentype hatte 2,4 Proc. Asche; als zulässige Grenze würde man 2,5 Proc. annehmen.

Blaugefärbte Kleberzellen hat Krause[1]) bei ungarischem, amerikanischem, russischem und sogenanntem Donauroggen beobachten können; bei letztgenannter Roggensorte trat die Blaufärbung am häufigsten hervor, während dieselbe sich bei russischem Roggen nicht so oft zeigte.

Backfähigkeit des Mehles. Nach K. W. Kunis[2]) gestattet die aus einer bestimmten Mehlmenge ausgewaschene Klebermenge keinen Schluss auf die Eigenschaften dieses Mehles, da man je nach dem Verfahren mehr oder weniger Kleber auskneten kann. Man buck nun eine bestimmte Menge Kleber in einem besonderen Apparate (Aleurometer) und schloss von der Ausdehnung des Klebers auf eine grössere oder geringere Backfähigkeit des Mehles. Auch dieses Verfahren führt zu unrichtigen Schlüssen, weil man den Kleber niemals mit gleichem Wassergehalt erhält und weil es wesentlich der Wassergehalt ist, welcher das stärkere oder schwächere Aufgehen des Klebers hauptsächlich beeinflusst.

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 684.
2) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1893 S. 473.

Lässt man Kleber eine längere oder kürzere Zeit liegen, so stösst er mehr oder weniger Wasser aus, gleichzeitig geht aber auch eine innere Veränderung mit ihm vor, indem in den einzelnen Bestandtheilen, aus denen er besteht, durch das Wasser Veränderungen herbeigeführt werden. Aus diesem Grunde ergibt ein und derselbe Kleber, zu verschiedenen Zeiten verbacken, verschiedene Ergebnisse. Hieraus geht hervor, dass es durchaus falsch ist, wenn man aus der aus einem Mehle ausgewaschenen Klebermenge oder aus deren Raumvergrösserung beim Verbacken einen Schluss auf die grössere oder geringere Backfähigkeit des Mehles ziehen will. — Wenn man die Backfähigkeit eines Mehles untersuchen will, so muss man zunächst feststellen, wieviel dasselbe Wasser bei der Teigbildung aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dass sich jedes Mehl anders „hantirt“ und dass dies bei der Untersuchung berücksichtigt werden muss. Je mehr eine bestimmte Menge Mehl im Stande ist, bei der Teigbildung Wasser aufzunehmen, um so höher wird auch seine Backfähigkeit stehen. Wird der Teig der Backofenhitze ausgesetzt, so wird ein Theil des aufgenommenen Wassers verdampfen und da sich Wasser beim Uebergange in Dampfform stark ausdehnt, den Teig lockern und aufblähen. War der Teig sehr wasserreich und dehnbar (zähe), so ist er im Stande, sich mehr dehnen und auflockern zu lassen, als weniger Wasser enthaltender, kurz abreissender Teig. Ein Teig, der viel Wasser aufgenommen hat, kann auch viel Wasser verdampfen lassen und es wirken zu seiner Ausdehnung ganz andere Kräfte, als ein Teig, der weniger Wasser aufgenommen hat und von dem auch naturgemäss weniger verdampfen kann. Das Vermögen, Wasser im Teige zu binden (festzuhalten) ist bei jeder Mehlsorte ein begrenztes. Von dem mit mehr oder weniger Wasser hergestellten Teige wird eine bestimmte Raummenge abgetrennt, in einen Behälter eingeschlossen, in welchem sie sich, der leichteren Messbarkeit wegen nur nach einer Richtung hin ausdehnen kann. Diese Teigmenge wird nun einem der Backofenhitze entsprechenden Hitzegrade ausgesetzt und gebacken.

Kleber ist nach Balland[1]) im Getreide vorhanden und wird nicht erst unter gleichzeitiger Wirkung von Wasser und einem Ferment gebildet. — Im Centrallaboratorium der Militärverwaltung wird der Klebergehalt noch durch Waschen mit Wasser bestimmt, der Stickstoff nach dem Kjeldahl'schen Verfahren.

Zur Mehluntersuchung empfiehlt D. P. Konowalow[2]) besonders mikroskopische Prüfung.

Die Brotfrage bespricht sehr eingehend E. Sell[3]). Die bei Backversuchen des Gesundheitsamtes verwendeten Mehlsorten hatten folgende proc. Zusammensetzung:

---

1) Compt. rend. 116 S. 202; Journ. de pharm. et de chim. 28 S. 159.
2) Zap. imp. russk. tech. obsz. 1893 S. 10.
3) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 S. 608.

| Bezeichnung | Wasser | In der Trockensubstanz Stickstoff-substanz | Fett | Stickstoff-freie Extract-stoffe | Roh-faser | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Roggenmehl I . . . | 12,06 | 13,06 | 1,44 | 84,45 | 0,24 | 0,81 |
| Roggenmehl II . . . | 11,00 | 10,19 | 1,40 | 87,38 | 0,20 | 0,83 |
| Roggenmehl III . . . | 11,74 | 10,88 | 1,37 | 87,08 | 0,27 | 0,84 |
| Mehl aus ausgewachsenem Roggen . . . | 11,00 | 11,06 | 1,74 | 84,85 | 0,86 | 1,49 |
| Weizenmehl . . . . | 13,21 | 13,63 | 1,40 | 84,21 | 0,27 | 0,49 |
| Weisses Maismehl . . | 11,92 | 9,38 | 1,55 | 87,57 | 0,20 | 1,30 |
| Weisser Maisgries . . | 12,13 | 9,75 | 1,55 | 87,01 | 0,40 | 1,29 |
| Gelbes Maismehl aus nicht entkeimtem Mais | 10,30 | 12,75 | 4,56 | 79,96 | 1,11 | 1,62 |
| Gelber Maisgries . . | 11,53 | 11,63 | 2,13 | 85,89 | 0,24 | 0,61 |
| Hafermehl . . . . . | 8,62 | 14,56 | 6,40 | 75,10 | 1,68 | 2,32 |
| Gerstenmehl . . . . | 10,38 | 18,75 | 3,84 | 74,34 | 0,72 | 2,26 |
| Sorghohirse (Körner) . | 10,59 | 9,56 | 4,18 | 81,34 | 1,86 | 2,97 |
| Sorghohirse (Mehl) . . | 10,30 | 8,25 | 4,23 | 82,96 | 0,95 | 3,61 |
| Buchweizenmehl . . | 12,20 | 7,13 | 1,28 | 89,96 | 0,86 | 0,77 |

Folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse der Untersuchung der Brote (s. Tabelle S. 772).

Der Zusatz von Maismehl zum Roggenmehl ist beschränkt; gleiche Theile geben noch ein stark nach Mais schmeckendes Brot. Wesentlich besser ist das aus 25 Proc. Roggenmehl, 25 Proc. Weizenmehl und 50 Proc. Maismehl hergestellte Brot. Im Allgemeinen ist aber ein Maiszusatz nicht beliebt. Auch Haferbrot ist mangelhaft, besser Gerstenbrot. Zusätze von Magermilch, Kartoffeln u. dgl. wurden ebenfalls versucht, schliesslich stickstoffreiche Zusätze: Aleuronat und Erdnussmehl. Nachstehend folgt die Zusammensetzung des verbackenen Erdnussmehles (Nr. 1), diejenige eines Brotes aus 50 Th. Erdnussmehl und 50 Th. Roggenmehl II (Nr. 2), ferner eines Brotes aus $^1/_3$ Erdnussmehl und $^2/_3$ Roggenmehl II (Nr. 3) sowie eines solchen aus $^3/_4$ Roggenmehl III und $^1/_4$ Erdnussmehl (Nr. 4). Unter Nr. 5 sind die Werthe eines Mischbrotes aus 55 Th. Roggenmehl, $41^2/_3$ Th. rohen Kartoffeln und $3^1/_2$ Th. Erdnussmehl aufgeführt. Es enthielten 100 Th.:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . . | 7,77 | 40,00 | 37,76 | 36,80 | 34,60 | |
| Stickstoffsubstanz . . . | 54,19 | 34,44 | 24,13 | 20,44 | 12,00 | in der Trockensubstanz |
| Fett . . . . . . . . . | 7,48 | 4,42 | 3,38 | 2,83 | 1,37 | in der Trockensubstanz |
| Stickstofffreie Extractstoffe | 27,50 | 55,57 | 66,06 | 71,03 | 82,33 | in der Trockensubstanz |
| Holzfaser . . . . . . | 2,62 | 2,36 | 1,62 | 1,26 | 0,87 | in der Trockensubstanz |
| Asche . . . . . . . . | 8,21 | 6,21 | 4,81 | 4,44 | 3,43 | in der Trockensubstanz |

100 Th. der Mehlmischung ergaben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Teigmasse . . . . . . . . . | 158,8 | 153,1 | 153,1 | 101,0 |
| Brot . . . . . . . . . . . | 149,4 | 138,1 | 138,1 | 90,3 |
| Backverlust in Procenten . . . | 5,9 | 9,8 | 9,8 | 10,7 |
| 1 Grm. nimmt den Raum ein von Kubikcentim. . . . . . . . | 1,030 | 1,250 | 1,410 | 1,570 |

| Lfde. Nr. | Bezeichnung der Ersatzstoffe für das Roggenmehl | Zusammensetzung des Mehles: Roggenmehl Nr. | Roggenmehl Proc. | Ersatzstoff Proc. | Wasser | In der Trockensubstanz Proc.: Stickstoffsubstanz | Fett | Stickstofffreie Extractstoffe | Holzfaser | Asche | 100 Th. des Mehlgemenges gaben: Teigmasse | Brot | Backverlust | Volumen des Brotes: 1 Grm. nimmt den Raum ein von Kubikcentim. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | I | 100 | 0 | 36,00 | 11,69 | 1,36 | 84,29 | 0,34 | 2,32 | 157,5 | 142,5 | 9,5 | 2,120 |
| 2 | Weizenmehl | I | 50 | 50 | 37,80 | 14,38 | 1,24 | 81,61 | 0,80 | 2,47 | 157,5 | 142,8 | 9,3 | 2,353 |
| 3 | Weisses Maismehl | I | 50 | 50 | 36,17 | 10,50 | 1,34 | 85,34 | 0,33 | 2,49 | 153,3 | 134,4 | 12,4 | 1,570 |
| 4 | Desgl. | I | 66 2/3 | 33 1/3 | 37,30 | 11,19 | 1,40 | 84,10 | 0,38 | 2,98 | 155,0 | 137,0 | 11,5 | 1,744 |
| 5 | Desgl. | I | 75 | 25 | 37,98 | 11,50 | 1,38 | 83,79 | 0,36 | 2,97 | 153,3 | 136,0 | 11,2 | 1,865 |
| 6 | Weisser Maisgries | I | 50 | 50 | 33,45 | 10,81 | 1,24 | 84,99 | 0,32 | 2,64 | 150,0 | 135,0 | 10,0 | 1,531 |
| 7 | Desgl. | I | 66 2/3 | 33 1/3 | 35,22 | 11,44 | 1,27 | 84,24 | 0,33 | 2,72 | 150,0 | 134,9 | 10,0 | 1,733 |
| 8 | Desgl. | I | 75 | 25 | 34,79 | 11,81 | 1,27 | 83,91 | 0,34 | 2,67 | 150,0 | 138,8 | 10,8 | 1,800 |
| 9 | Desgl. angequollen | I | 50 | 50 | 39,01 | 10,81 | 1,24 | 84,99 | 0,32 | 2,64 | 162,5 | 143,9 | 11,5 | 1,570 |
| 10 | Desgl. | I | 66 2/3 | 33 1/3 | 38,73 | 11,44 | 1,27 | 84,24 | 0,33 | 2,72 | 162,5 | 143,7 | 11,6 | 1,820 |
| 11 | Desgl. | I | 75 | 25 | 37,83 | 11,81 | 1,27 | 83,91 | 0,34 | 2,67 | 162,5 | 145,6 | 10,4 | 1,900 |
| 12 | a) Weisses Maismehl | | | 25 | | | | | | | | | | |
| | und | I | 50 | | 36,72 | 11,38 | 1,21 | 84,43 | 0,29 | 2,68 | 165,0 | 144,5 | 12,4 | 2,100 |
| | b) Weizenmehl | | | 25 | | | | | | | | | | |
| 13 | a) Weisses Maismehl | | | 50 | | | | | | | | | | |
| | und | I | 25 | | 34,98 | 10,50 | 1,32 | 85,40 | 0,34 | 2,44 | 162,5 | 140,8 | 13,3 | 1,650 |
| | b) Weizenmehl | | | 25 | | | | | | | | | | |
| 14 | Gelber Maisgries angequollen | I | 66 2/3 | 33 1/3 | 34,48 | 11,81 | 2,13 | 82,89 | 0,31 | 2,86 | 163,5 | 142,5 | 12,8 | 1,776 |
| 15 | Mehl a. gelbem, nicht entkeimt. Mais | II | 60 | 40 | 34,40 | 10,56 | 2,54 | 83,09 | 0,62 | 2,59 | 144,0 | 130,0 | 10,0 | 1,500 |
| 16 | Desgl. | II | 75 | 25 | 34,60 | 10,19 | 2,00 | 84,85 | 0,49 | 2,47 | 148,0 | 134,0 | 9,0 | 1,800 |
| 17 | Hafermehl | I | 66 2/3 | 33 1/3 | 40,74 | 12,75 | 3,82 | 79,30 | 0,85 | 3,28 | 160,0 | 140,6 | 12,1 | 1,832 |
| 18 | Desgl. | I | 75 | 25 | 39,14 | 12,56 | 3,39 | 80,38 | 0,73 | 2,94 | 160,0 | 142,6 | 10,9 | 1,940 |
| 19 | Gerstenmehl | I | 66 2/3 | 33 1/3 | 40,24 | 13,94 | 1,82 | 80,97 | 0,60 | 2,67 | 160,0 | 143,0 | 10,6 | 1,897 |
| 20 | Desgl. | I | 75 | 25 | 40,10 | 13,56 | 1,71 | 81,66 | 0,50 | 2,57 | 160,5 | 145,6 | 9,6 | 2,000 |
| 21 | Sorghohirsemehl | — | 0 | 100 | 36,40 | 8,26 | 4,20 | 81,44 | 1,05 | 5,05 | 157,0 | 135,0 | 14,3 | 1,250 |
| 22 | Desgl. | II | 50 | 50 | 34,76 | 9,06 | 2,82 | 83,71 | 0,64 | 3,77 | 150,0 | 133,0 | 11,3 | 1,706 |
| 23 | Desgl. | II | 66 2/3 | 33 1/3 | 35,60 | 9,12 | 2,31 | 84,93 | 0,44 | 3,20 | 150,0 | 133,0 | 11,3 | 1,847 |
| 24 | Desgl. | II | 75 | 25 | 35,60 | 9,25 | 2,01 | 85,36 | 0,39 | 2,99 | 150,0 | 133,0 | 11,3 | 1,883 |
| 25 | Buchweizenmehl | II | 66 2/3 | 33 1/3 | 36,40 | 8,38 | 1,16 | 87,00 | 0,72 | 2,54 | 150,0 | 133,0 | 11,3 | 1,748 |
| 26 | Desgl. | II | 75 | 25 | 36,50 | 8,69 | 1,21 | 86,88 | 0,53 | 2,69 | 150,0 | 133,8 | 10,8 | 1,824 |

Das aus gleichen Theilen Erdnussmehl und Roggenmehl erbackene Brot fand in Hinsicht auf seine Eigenschaft bei den von verschiedenen Seiten vorgenommenen Kostproben keinen Beifall. Es besass eine braune Farbe, war nicht sehr ausgebacken, schwer und von ranzigem, zugleich etwas kratzendem Geschmack.

Wassergehalt des Brotes. Nach Balland[1]) enthält die Brotrinde 16 bis 24 Proc. Wasser, Brotkrume 38 bis 49 Proc. (J. 1892. 682).

Mehl und Brot. K. B. Lehmann[2]) tadelt scharf die mangelhafte Vermahlung der im Handel vorkommenden Mehle, die vielfach versäumte Abscheidung von Schmutz und Unkraut vor dem Mahlen, besonders beim Schrotmehl bez. Schrotbrot. Besonders häufig enthält das Schrotbrot Raden. 0,5 Proc. Kornraden oder 0,2 Proc. Mutterkorn im Brot sind bedenklich. In stark gesäuertem Brote ist die Kornrade unschädlich. Das in manchen Gegenden Norddeutschlands verwendete Schrotbrot bezeichnet Lehmann als ekelhaft, minderwerthig, stellenweise geradezu schädlich.

Fettbestimmung in Mehl und Brot. E. Polenske[3]) erhielt mit dem Verfahren von Weibull (J. 1892. 683) zu niedrige Zahlen. Es wurden nun in einer 200 Kubikcentim. fassenden Flasche mit gut schliessendem Glasstopfen 10 Grm. Brotpulver mit 50 Kubikcentim. Wasser, welchem 1 Kubikcentim. Salzsäure von 1,124 spec. Gew. zugesetzt worden war, übergossen, gemischt und durch $1^1/_2$stündiges Einstellen des mit dem Stopfen lose geschlossenen Gefässes in lebhaft kochendes Wasser die Inversion der Stärke herbeigeführt. Hierbei war es zweckmässig, nach Verlauf einer Stunde, durch leichtes Schwenken der Flasche deren Inhalt nochmals zu mischen. Die noch heisse Flüssigkeit wurde zum Abstumpfen der Säure vorsichtig mit 1 Grm. gepulvertem Marmor versetzt und nach dem Erkalten mit Hülfe von 10 Kubikcentim. Waschwasser in einen Scheidetrichter von etwa 200 Kubikcentim. Rauminhalt übertragen. Nach Zusatz von 50 Kubikcentim. Chloroform fand ein 10 Minuten lang andauerndes, kräftiges Durchschütteln des Gemisches statt; das Schütteln wurde nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde 5 Minuten hindurch wiederholt. Aus der schlammigen Flüssigkeit schied sich nach einigen Stunden das Chloroform theilweise ab; durch centrifugale Drehungen des Scheidetrichters konnte die Menge des Chloroforms auf ungefähr $^3/_4$ des Zusatzes vermehrt werden. Das anfangs trübe Chloroform klärte sich, so dass es nach etwa 3 Stunden durch ein kleines Filter von 5 Centim. Durchmesser in ein Wägegläschen abgelassen werden konnte. Nachdem diese Ausschüttelungen von nunmehr 1 Minute Zeitdauer noch 7 Mal mit je 50 Kubikcentim. Chloroform wiederholt worden waren, wobei jedes Mal annähernd das zugesetzte Quantum abgelassen

1) Compt. rend. 115 S. 665.
2) Archiv f. Hygiene 19 S. 71.
3) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 S. 678.

werden konnte, war der wässerigen Flüssigkeit das Fett vollständig entzogen. Die Extractrückstände der späteren Ausschüttelungen bestanden aus einem kaum wägbaren, weissen Belage. Versuche ergaben, dass sich auf diesem Wege das Brotfett mit Sicherheit bestimmen lässt, sowie, dass nur ein geringer Theil des Fettes durch den Backprocess verloren geht.

Seifenzusatz zum Brote und zu feinen Bäckereien kommt nach D. Crispo[1]) in Belgien vor; das Gebäck soll dadurch leichter und saftiger werden.

Aleuronatbrot. Die Darstellung von Aleuronatbrot für Diabetiker beschreibt Ebstein[2]) ausführlich. Für Weizenbrot mit 27,5 Proc. Eiweissgehalt sind erforderlich:

600 Grm. Weizenmehl,
150 „ Aleuronat,
20 „ Hefe,
0,5 Liter Milch,
5,5 Grm. Kochsalz,
1 „ Zucker.

Weizenmehl und Aleuronat werden, auf 30° erwärmt, gemengt, die Hefe mit dem Zucker und etwas Milch verrieben, zum Aufgehen hingestellt, dann alle Bestandtheile nach allgemeinen Regeln der Bäckerei zum Teig bereitet, Brote geformt und diese gebacken. Für Roggenbrot mit 27,5 Proc. Eiweiss sind zu nehmen:

1200 Grm. Roggenmehl,
300 „ Aleuronat,
30 „ Sauerteig,
etwa 12 „ Kochsalz,
etwa 1,5 Liter laues Wasser,
Kümmel nach Bedarf.

Mehl und Aleuronat werden auf 30° erwärmt, gemengt, der mit Wasser angerührte Sauerteig dazugegossen, ein Teig vorbereitet, der zum Aufgehen bei 30° 12 Stunden hingestellt wird, dann nach Zugeben von Salz und Kümmel Brote geformt, diese in eine mit Butter gestrichene Form gelegt, nochmals etwas zum Aufgehen hingestellt und gebacken. Für Weizenbrot mit 50 Proc. Eiweiss, welches nur für gewisse Kategorien von Zuckerkranken bestimmt ist, werden gebraucht:

250 Grm. Weizenmehl,
250 „ Aleuronat,
etwa 350 „ Milch,
40 „ Hefe,
etwa 4 „ Kochsalz,
2 Hühnereiweisse,
etwa 1 Grm. Zucker.

Aus Mehl, Aleuronat, Hefe u. s. w. wird wie bei 1. ein Teig bereitet und zum Aufgehen hingestellt; dann wird ihm das zu Schaum geschlagene Eiweiss untergemengt, Brote geformt, die mittels der Gabel mit vielen

1) Rev. intern. fals. 1893 S. 139.
2) Deutsche med. Wochenschrift 1893 Nr. 18.

Einstichen versehen, nochmals zum Aufgehen hingestellt und gebacken werden. Für diejenigen, welche säuerliches Brot lieben, kann man dem Teig auf obige Mengen 3 Grm. Milchsäure (oder auch mehr nach Geschmack) zusetzen. Auch diesem Brote kann etwas Kümmel (auf obige Menge 1 Grm.) zugesetzt werden. Zu Weizenbrot mit 50 Proc. Eiweiss:

200 Grm. Weizenmehl,
200 „ Aleuronat,
125 „ Butter,
1 Theelöffel Salz,
20 Grm. Backpulver (1 Th. Natriumbicarbonat und 2 Th. Weinstein),
lauwarme Milch.

Mehl und Aleuronat werden gemengt, die geschmolzene Butter, die Milch, Salz und das Backpulver hinzugemischt, der Teig in eine mit Butter ausgestrichene Form gelegt und gebacken.

Anwendung der Eiweissträger, insbesondere des Weizenklebers, in der Nahrung des Menschen. C. Voit[1]) verwirft die Ansicht, dass es bei den Nahrungsmitteln nur auf die mögliche Wärmeentwicklung ankomme; besonders seien billige Eiweissträger von grosser Bedeutung für die Ernährung. Bouchardat empfahl bereits i. J. 1846 für Diabetiker Brot und Kleberzusatz, Liebig und Knoblauch suchten mit Kleber hergestelltes Brot für Soldaten einzuführen. 1879 brachte C. A. Guilleaume den bei der Herstellung von Weizenstärke abfallenden Kleber als Nudeln u. dergl. in den Handel. Neuerdings wird dieser Weizenkleber von J. Hundhausen in Hamm als Aleuronat in den Handel gebracht. Es ist zwar richtig, dass das Mehl der Getreidearten verhältnissmässig etwas zu arm an Eiweiss und etwas zu reich an Stärkemehl ist; es ist ein einseitiges oder unvollkommenes Nahrungsmittel, welches für sich allein nicht als eine gute Nahrung dienen kann. Das Gleiche ist aber bei den anderen Nahrungsmitteln in noch viel höherem Grade der Fall, so dass sie noch viel mehr einer Correction bedürften. Denn gerade das Mehl ist sogar das am wenigsten einseitige Nahrungsmittel des Menschen, es kommt am nächsten dem richtigen Mengenverhältniss an stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffen und man gebraucht von ihm nicht sehr verschiedene Mengen, um das nöthige Eiweiss und Kohlehydrat zu liefern. Von den übrigen gebräuchlicheren Nahrungsmitteln enthalten der Käse, das Fleisch, die Eier, die Milch, die Leguminosen verhältnissmässig viel zu viel Eiweiss, dagegen der Mais, der Reis, die Kartoffeln verhältnissmässig viel zu viel Stärkemehl; sie sind noch viel unvollkommener und einseitiger als das Brot und stellen für sich allein noch weniger eine richtige Nahrung dar. Trotzdem denkt Niemand daran, zu den Nahrungsmitteln der ersten Gruppe, bevor wir sie zu Speisen bereiten, Fett oder Stärkemehl, und zu denen der zweiten Gruppe Eiweiss zuzufügen. Es ist in der That gar nicht nöthig, dass jede einzelne Speise die Nahrungsstoffe im richtigen

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 409.

Verhältniss enthält; es soll dies nur in der täglichen Gesammtnahrung der Fall sein. Wir nehmen daher, um das richtige Verhältniss zu erreichen, zumeist mehrere Speisen auf und mischen darin aus verschiedenen Nahrungsmitteln die für uns geeignete Nahrung zusammen, womit wir dann auch noch die weitere so wichtige Anforderung, die Abwechselung im Geschmack, erfüllen. Nur dann, wenn wir im Wesentlichen mit einem einzigen Nahrungsmittel und einer einzigen Speise auskommen sollen, müssen wir sie durch Zusätze vorerst zu einer vollkommenen Nahrung machen; das will man aber für gewöhnlich nicht, da wir eben zu diesem Zwecke und noch aus anderen Gründen verschiedene Gerichte aufnehmen; es sind nur wenige Fälle bekannt, wo längere Zeit nur in einer einzigen Speise die volle Nahrung verzehrt wird, wie in der mit Käse versetzten Polenta oder dem aus Fleischmehl, Fett und Mehl gemischten Pemmikan. — Es bietet daher auch keinen besonderen Vortheil, wenn wir durch Zusatz von Kleber das Brot zu einer vollkommenen Nahrung machen, da das Kleberbrot ja nur selten die ausschliessliche Nahrung darstellen soll; wollte man dies versuchen, so würde man trotz der ausreichenden Zufuhr von Nahrungsstoffen in wenigen Tagen die Erfahrung machen, dass man aus Mangel an Abwechselung in den Genussmitteln davon abstehen muss. Für die arme Bevölkerung, in deren Kost es zumeist an Eiweiss mangelt, ist der Zusatz von Eiweiss zum Brot allerdings vortheilhaft, er macht sie zu einer richtigen Nahrung. Für den Bemittelten, dem die gewohnten Speisen schon genügend Eiweiss bieten, in denen er für die Genussmittel viel mehr ausgibt als für die Nahrungsstoffe, ist der Zusatz von Aleuronat zum Brote völlig überflüssig; es hat keinen Sinn, auf den Tisch des Vermögenden Aleuronat zu bringen, wohl aber hat es einen Sinn, wenn der Vermögende das feine Weissbrot mit weniger Eiweiss dem eiweissreicheren Schwarzbrot vorzieht, das den Darmkanal mehr belästigt; nur dann, wenn er sich entschliesst, von den vorgesetzten saftigen Fleischspeisen weniger zu essen und dafür trockenes Brot zu kauen, hat für ihn das Aleuronatbrot eine Bedeutung. Nachfolgende Tabelle zeigt, wieviel Eiweiss man in billigen Nahrungsmitteln für 1 Mark erhält: Darnach ist

| Nahrungsmittel | Substanz Grm. | Eiweiss Grm. | Fett Grm. | Kohlehydrat Grm. |
|---|---|---|---|---|
| Häring, gesalzen | 1 000 | 189 | 169 | — |
| Schellfisch (1 Pfd. 30 Pf.) | 1 666 | 284 | 5 | — |
| Stockfisch, trocken | 1 600 | 1263 | 12 | — |
| Magermilch (1 Liter 10 Pf.) | 10 000 | 311 | 74 | 475 |
| Sauermilch | 16 666 | 533 | 288 | 360 |
| Buttermilch | 20 000 | 812 | 186 | 814 |
| Sauermilchkäse | 3 500 | 867 | 176 | 90 |
| Magerkäse | 1 250 | 437 | 142 | 67 |
| Pferdefleisch | 2 000 | 431 | 51 | — |
| Aleuronat | 1 250 | 1000 | — | — |

also die gleiche Eiweissmenge im getrockneten Stockfisch noch wohlfeiler als im Aleuronat und auch in der Buttermilch sowie dem Sauermilchkäse nicht wesentlich theurer; in den beiden letzteren ist aber ausser dem Eiweiss und den wichtigen Genussmitteln noch ziemlich viel Fett und auch etwas Kohlehydrat enthalten. (Vgl. J. 1892. 954.)

Man darf den Preis des Aleuronat nicht so ohne Weiteres mit dem von Fleisch oder von Weissbrot vergleichen und darnach das Aleuronat das billigste Eiweiss nennen; denn das fetthaltige Fleisch hat doch noch eine andere Bedeutung und im Weissbrot befindet sich viel Stärkemehl. Der Satz, das Aleuronat koste wohl 4 mal soviel wie gewöhnliches Mehl, es wäre aber 8 mal soviel werth, gilt auch nur für den Fall, dass in der übrigen Kost Mangel an Eiweiss besteht und man den Nährwerth nur nach dem Eiweissgehalt berechnet, wobei man das in grosser Menge im Mehl vorkommende werthvolle Stärkemehl unberücksichtigt lässt. Nimmt man als tägliche Nahrung ein Gebäck aus 700 Grm. Weizenmehl, z. B. Nudeln oder Spätzeln, welche 26 Pfennig kosten, so sind darin 83 Grm. Eiweiss und 515 Grm. Stärkemehl; man müsste demnach noch 35 Grm. Eiweiss hinzufügen, um eine ganz ausreichende Nahrung zu erhalten; man könnte dies mit Aleuronat für 3,5 Pfennig oder mit 300 Grm. Mehl, die aber noch 221 Grm. werthvolles Stärkemehl einschliessen, für 11 Pfennig erreichen. Es lässt sich auch ganz gut und billig aus Kartoffeln und Sauermilch als Eiweissträger eine Nahrung herstellen, wie es in der bayrischen Rheinpfalz geschieht, deren ärmere Bevölkerung sich dabei sehr gut befindet, wohl genährt und arbeitsfähig ist.

## Stärke, Dextrin.

Kartoffelanbauversuche der deutschen Kartoffel-Kulturstation im Jahre 1892 bespricht eingehend C. v. Erchenbrecher[1]). Besonders ertragreich ist die Sorte „Richter's Imperator“, während „Deutscher Reichskanzler“ sich durch hohen Stärkegehalt auszeichnete; die Erträgnisse waren: s. Tabelle S. 778. (Vgl. J. 1892. 922.)

Die technischen Verhältnisse der Stärkefabrikation im Betriebsjahre 1892/93 bespricht O. Saare[2]). Besonders unangenehm war die Verarbeitung gefrorner Kartoffeln, man soll daher das Erfrieren der Kartoffeln möglichst vermeiden. Von neueren Kartoffelsorten hat sich „Reichskanzler“ für die Stärkefabrikation gut bewährt. Es wurde dagegen eingewendet, dass die Erträge stellenweise sehr gering sind; jedoch wurde überall anerkannt, dass es eine sehr stärkereiche Kartoffel ist, dass sich die Stärke sehr gut absetzt und eine gute weisse Waare liefert, ähnlich wie bei der Seed-Kartoffel. Als schlechte oder doch weniger gute wurde bezeichnet „Blaue Riesen“, weil sie eine geringe Ernte mit geringem Stärkegehalt ergeben, und weil auch ein

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893, Ergänzungsheft.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893, Ergänzungsheft.

| Versuchsfeld | Bodenart | Richters Imperator | | | | | | Deutscher Reichskanzler | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ohne Stickstoffdüng. | | | mit Stickstoffdüng. | | | ohne Stickstoffdüng. | | | mit Stickstoffdüng. | | |
| | | Proc. Stärke | Ertrag | | Proc. Stärke | Ertrag | | Proc. Stärke | Ertrag | | Proc. Stärke | Ertrag | |
| | | | Knollen kg für 1 ha | Stärke kg für 1 ha | | Knollen kg für 1 ha | Stärke kg für 1 ha | | Knollen kg für 1 ha | Stärke kg für 1 ha | | Knollen kg für 1 ha | Stärke kg für 1 ha |
| Ostpreussen . . . | humoser lehmiger Sandboden | 20,3 | 17 360 | 3524 | 19,7 | 19 220 | 3786 | 26,6 | 14 000 | 3724 | 24,5 | 14 800 | 3626 |
| Westpreussen . . | lockerer Lehmboden | 21,1 | 17 640 | 3722 | 20,3 | 15 920 | 3232 | 23,1 | 9 400 | 2171 | 21,7 | 11 200 | 2430 |
| Posen . . . . . . | sandiger, trockener Lehm | 17,1 | 16 760 | 2866 | 17,3 | 18 520 | 3204 | 17,9 | 9 840 | 1761 | 16,9 | 13 400 | 2265 |
| Westpreussen . . | lehmiger Sand | 16,6 | 21 760 | 3612 | 16,6 | 26 200 | 4349 | 20,5 | 17 160 | 3518 | 20,1 | 20 560 | 4133 |
| Pommern . . . . . | grobkiesiger Sand | 18,0 | 16 080 | 2894 | 17,9 | 15 760 | 2821 | 19,7 | 9 620 | 1895 | 20,5 | 10 060 | 2062 |
| Pommern . . . . . | sandiger Lehmboden | 20,7 | 18 800 | 3892 | 20,4 | 28 400 | 5794 | 24,6 | 15 160 | 3729 | 23,6 | 23 880 | 5635 |
| Posen . . . . . . | humoser Lehmboden | 18,6 | 23 520 | 4375 | 17,7 | 20 080 | 3554 | 22,2 | 17 320 | 3845 | 20,7 | 14 720 | 3047 |
| Posen . . . . . . | humoser, sandiger Lehmboden | 19,0 | 26 480 | 5031 | 19,4 | 26 000 | 5044 | 21,6 | 15 760 | 3404 | 22,5 | 16 740 | 3767 |
| Brandenburg . . . | lehmiger Sand | 16,4 | 25 340 | 4156 | 15,4 | 21 940 | 3379 | 21,1 | 15 240 | 3216 | 19,9 | 16 120 | 3208 |
| Brandenburg . . . | lehmiger Sandboden | 20,6 | 26 400 | 5438 | 19,1 | 28 400 | 5424 | 23,9 | 19 200 | 4589 | 20,9 | 20 000 | 4180 |
| Schlesien . . . . | durchlassender Sandboden | 17,1 | 23 000 | 3933 | 16,4 | 23 640 | 3877 | 19,7 | 12 120 | 2388 | 19,0 | 10 980 | 2086 |
| Königr. Sachsen . . | Lehmboden | 19,2 | 27 600 | 5299 | 19,2 | 29 200 | 5606 | 21,4 | 18 400 | 4938 | 20,4 | 20 320 | 4145 |
| Königr. Sachsen . . | Gneis-Glimmerschiefer-Verwitterungsboden | 17,1 | 23 100 | 3950 | 17,9 | 18 420 | 3297 | 20,1 | 11 680 | 2348 | 19,7 | 11 340 | 2234 |
| Anhalt . . . . . . | lockerer Lehmboden | 21,6 | 27 720 | 5988 | 20,1 | 28 240 | 5676 | 25,6 | 16 160 | 4137 | 23,7 | 16 260 | 3854 |
| Braunschweig . . | Sandboden | 14,2 | 33 640 | 4777 | 12,4 | 30 300 | 3757 | 19,4 | 16 800 | 3259 | 17,9 | 19 800 | 3544 |
| Prov. Sachsen . . | humoser Lehmboden | 20,5 | 30 800 | 6314 | 20,3 | 31 000 | 6293 | 23,7 | 19 600 | 4645 | 23,7 | 19 400 | 4598 |
| Bayern . . . . . . | humoser Sand mit etwas Lehm | 17,9 | 20 680 | 3702 | 17,7 | 23 440 | 4149 | 20,1 | 15 800 | 3176 | 19,2 | 19 140 | 3675 |
| Hessen . . . . . . | Thonboden | 19,0 | 16 200 | 3078 | 19,2 | 16 400 | 3149 | 20,7 | 19 200 | 3974 | 20,7 | 21 400 | 4430 |
| Bayern . . . . . . | tiefgründiger Lösslehmmergel | 16,9 | 40 980 | 6926 | 16,2 | 42 080 | 6817 | 21,6 | 34 540 | 7461 | 21,4 | 33 360 | 7139 |

schlechtes Absitzen der Stärke beobachtet ist. Entschieden absprechend ist in der Provinz Sachsen, in Anhalt und in einem Theil der Priegnitz das Urtheil über „Magnum bonum". Diese Kartoffelsorte ist zur Stärkefabrikation nicht geeignet, denn sie gibt immer eine schlecht absitzende Stärke. — Die Kartoffelwäsche in einzelnen neueren Fabriken, welche von S. Aston in Burg gebaut wird, besteht aus einer langen Stabtrommel von 2,5 Meter Ausdehnung und 0,75 Meter Durchmesser. Die Trommel läuft, wo man Kartoffeln aus lehmigem Boden zu verarbeiten hat, in einem Cementtrog, der so hoch mit Wasser gefüllt wird, dass die Kartoffeln gerade mit Wasser bedeckt werden. Ist sehr viel Lehm an den Kartoffeln vorhanden, so macht man das Wasser lauwarm; dadurch, dass die Kartoffeln in der Trommel sich vorwärtsschieben und sich aneinander reiben, wird eine grosse Menge des Schmutzes entfernt. Die Kartoffeln gelangen dann aus dem Trog in eine gewöhnliche vierfächerige Wäsche. Es folgt dann wieder eine 0,5 Meter lange Stabtrommel, welche frei hängt und mit einer Brause von oben versehen ist. Sie hat den Zweck, dass das anhaftende Schmutzwasser vollständig von den Kartoffeln abgespült wird. Der Trommel schliesst sich noch eine gewöhnliche Wäsche mit vier Fächern und endlich noch eine 0,5 Meter lange Stabtrommel wie oben an. Die Resultate sind sehr gut. Es ist gleichzeitig, um einen regelmässigen Betrieb herbeizuführen, mit der Welle der Trommel ein Klingelzeichen verbunden, welches angibt, wann der die Wäsche bedienende Mann einen Korb Kartoffeln in die Wäsche werfen muss. Die Länge der Wäsche bewirkt, dass es sich ausgleicht, dass die Körbe periodisch hereingebracht werden. — Neuerdings wird auch von Angele-Berlin eine Schnecke hinter der Wäsche angebracht, um die Kartoffeln zur Reibe zu führen und dadurch ein gleichmässiges Beschicken herbeigeführt. — Bezüglich der Nachzerkleinerung ist zu erwähnen, dass das System des Aufhauens des Mühlsteines mit glattem schwach gerauhtem Rand und tiefem Trichter, der nur zum Einsaugen des Reibsels dient, sich gut bewährt hat. — Die Kegelmühle von Uhland-Leipzig besteht jetzt aus einem granatförmigen Kegel von Gruson'schem Hartguss, der mit einer groben Riffelung versehen ist, aber nicht mit der scharfen Seite, sondern mit einer schleifenden Fläche wirkt. Der Kegel liegt in einem Gehäuse, welches an der Unterseite eine gleiche Riffelung trägt, sodass dort die Mahlwirkung stattfindet, während sich oben ein durch zwei Klappschrauben leicht zu öffnender und zu schliessender Deckel befindet, der einen Füllrumpf trägt und im Innern eine schneckenartige Erhöhung, welche das allmähliche Vorschieben des Reibsels regelt. Die Anstellung geschieht durch eine Stellschraube, ähnlich wie es beim Reibeklotz der Fall ist, sodass die Art der Anstellung ausserordentlich einfach ist. Es wurden nun Kartoffeln einmal auf einer absichtlich sehr grob gestellten Reibe in die noch ein grosser Stein hineingekommen war, gerieben, also absichtlich sehr schlechtes Reibsel hergestellt. Das Reibsel wurde vollständig ausgewaschen und in den Fülltrichter eingeführt, und es wurden schliesslich Proben vor und hinter

der Kegelmühle entnommen und auf auswaschbare Stärke untersucht. Es wurde zweitens ein gleicher Versuch mit besserem Reibsel gemacht, welches eben so durch die Mühle geschickt wurde. Auch hier wurden Proben genommen und untersucht, und es ergab sich, dass von dem groben Reibsel, wenn man es sich wasserfrei denkt, 30 Proc. und von dem feinen Reibsel 16,7 Proc. an Stärke freigemacht worden waren. Die Pülpe zeigte zuletzt 41,7 Proc. Stärke. Die Kegelmühle hat den Vortheil, dass sie keiner besonderen Bedienung bedarf; man braucht nur ab und zu anzustellen. Im Uebrigen ist eine Nachschärfung nicht nöthig. Ein Bedenken allerdings, was bei allen Apparaten, die den Mahlstein zu ersetzen berufen sind, sich aufdrängt, ist, wie ein solcher Apparat sich verhält, wenn kleine Steine, was ja ab und zu der Fall ist, von dem Siebe mit in das Reibsel und mit dem Reibsel in die Mühle gelangen? Die Rapidmühle von P. Behrens-Magdeburg ist für die Nassmüllerei, wie sie in der Kartoffelstärkefabrikation ausgeübt wird, nicht zweckmässig. Sie kann im höchsten Falle das leisten, dass sie die groben Schwarten zerreibt, während sie ein einigermaassen feines Reibsel kaum angreift. — Zu empfehlen ist die Einführung des Raffinirsiebes. Es gibt grosse Fabriken, welche ihre Pülpe einfach auswaschen. Die feinste Gaze hinter dem Mahlstein war Nummer 50, die gröbere vor dem Mahlstein Nummer 35 bis 40. Die von diesen Sieben ablaufende Stärkemilch wurde direct in die Absatzbottiche gelassen oder gefluthet. Es geht durch die groben Siebe eine Menge Faser hindurch, die Faser verhindert die Stärke am Absitzen, und es wird mehr Stärke auf den Fluthen mit fortgerissen, oder es gibt eine grössere Schlammschicht in den Absatzbehältern. Es gibt also in beiden Fällen mehr Schlammstärke, das Schlammsieb, die Schlammfluthe werden überlastet, es gelangt viel gute Stärke in die Aussenbehälter. Zu ihrer Verarbeitung muss am Ende der Betriebszeit der ganze Betrieb länger fortgeführt werden, es erwachsen neue Kosten für Kohlen, Abnutzung, Lohn u. s. w.; es entsteht mehr Nachprodukt, Stärke enthaltend, welche bei besserer Verarbeitung noch als erstes Produkt hätte gewonnen werden können. Es ist daher ganz besonders dringend geboten, sofort hinter den Auswaschsieben ein Raffinirsieb aufzustellen, welches die Stärkemilch so fein, als es nur irgend geht, raffinirt, d. h. von Fasern befreit, denn was vorher an Faser herausgebracht werden kann, soll man nicht nachher herausbringen. Die Stärke, welche dann aus der feingesiebten Milch sich absetzt, setzt sich fester und reiner ab und gibt weniger Schlamm. Man erhält gleich mehr erstes und ein feineres Produkt. Es bedarf dazu nur einer Pumpe, um die Milch, die von den Auswaschsieben abläuft, auf das Raffinirsieb zu heben, und eines oder zweier Raffinirsiebe, so dass sich die ganzen Kosten auf 500 bis 1000 Mk. stellen. — Im Allgemeinen wählte man zum Sieben von Stärkemilch Schüttelsiebe. Diese Siebe greifen aber das Gebäude stark an, sie nützen sich auch sehr stark ab im Betriebe, die Siebgaze wird leicht angegriffen, so dass sich hier die Einführung von rotirenden Vollcylindern zum Ersatz der Schüttelsiebe

empfehlen wird. Diese bedürfen allerdings mehr Sorgfalt beim Reinigen; aber es ist wohl vorzuziehen, die Siebe öfter auswechseln und putzen zu lassen, wie es bei den Cylindersieben nöthig wird, als das Gebäude fortdauernden Erschütterungen auszusetzen und unter häufigen Reparaturen zu leiden, wie es bei den Schüttelsieben der Fall ist. Es gleicht sich beides zum Mindesten aus; ausserdem gehen aber die Cylindersiebe ganz ruhig (sie machen etwa 36 Umdrehungen), während die Schüttelsiebe stets ein starkes Geräusch hervorrufen. Die Brause wird bei den Cylindersieben entweder im Innern als Mantel der Welle angebracht, so dass sie direct in das Reibsel hineinspritzt, oder sie wird von aussen so angebracht, dass die Wasserstrahlen gegen das Reibsel treffen, wobei dasselbe zurückgespritzt wird. Man bringt sie endlich auch hin- und hergehend an, so dass möglichst alle Stellen des Siebes bespritzt und dasselbe dadurch reiner gehalten wird. — Ein anderer wichtiger Punkt ist der der sofortigen Schlammverarbeitung. Es gibt leider eine Reihe von Fabriken, welche den Schlamm in den Aussenbehältern sammeln und ihn zu Ende oder in der Mitte der Betriebszeit verarbeiten, während sie dazwischen die Kartoffelarbeit ruhen lassen. Was man gleich gewinnen kann in der Fabrik, soll man gleich gewinnen, weil man dann schneller einen Ueberblick über die Gesammtleistungen hat, und weil man mehr und besseres erstes Produkt erhält. Das richtige Verfahren ist das, dass die Schlammstärke, welche von den Quirlen abgezogen wird, sofort in einem unterirdischen Rührwerk gesammelt, dann auf ein Schlammsieb gepumpt und gefluthet wird; das Schlammsieb gleicht den Raffinirsieben, wird aber mit einer feineren Nummer belegt. Hier sind unter Umständen, namentlich bei sehr schlechtem Schlamm, Schüttelsiebe vorzuziehen, dann aber mehrere kleine einem grossen. — Als Schlammrinnen kann man sowohl gewöhnliche breite Fluthen als auch ein System von spatenbreiten Rinnen, die alle nach einer Richtung verlaufen, verwenden; nur müssen beide die genügende Länge besitzen. Häufig sind dieselben viel zu spärlich vorhanden. Die Stärke, welche sich auf der Schlammfluthe absetzt, ist, wenn man fein siebt, meist ein gutes Produkt, welches dort, wo man nur eine mittlere Primawaare herstellt, meist zu dem ersten Produkt zugegeben wird in der Weise, dass man es zu der Primawaare vom Tage vorher, die im Waschquirl sich befindet, hinzubringt. Man hat so die Hauptmenge der Stärke auf der Stelle verarbeitet, die Kosten für die Nacharbeit gespart und ein besseres Produkt aus der Schlammstärke erzielt als man erzielen kann, wenn man sie in den Aussenbehältern sammelt und nacharbeitet, denn je länger die Stärke mit dem Fruchtwasser und Schlamm in Berührung bleibt, um so schlechter wird sie, weil sie durch Eiweisskörper und Farbstoffe des Fruchtwassers gefärbt (grau oder gelb) wird und oft eine Menge angefressener Stärkekörner enthält, also von mangelndem Lüstre ausfällt. — Beim Trocknen der Stärke lässt sich das Braunspitzigwerden vermeiden durch richtigen Luftzug in den Trockenräumen. Braunspitzige Stärke wird sich nicht zeigen, wenn man bei niedriger

Temperatur und mit reichlichem Luftwechsel trocknet. Zu dem Zwecke genügt es nicht nur, durch eine genügende Menge Schlote oder durch Luftsauger für genügenden Luftabzug zu sorgen, sondern man muss auch dafür sorgen, dass frische Luft reichlich und an allen Stellen der Trockenstube zutreten kann. Dies geschieht entweder dadurch, dass man am Boden der Stube Holzschächte mit Löchern oder Schlitzen in der Oberseite unter den Heizrohren hinführt oder den Fussboden doppelt macht und mit Löchern versieht. Bei der sog. Kanaltrocknung gehen in gemauerten Kanälen kleine Eisenbahnwagen, welche ein Gestell mit Horden tragen. Es wird dann ein Wagen nach dem anderen mit ausgeschleuderter Stärke beschickt und in den Kanal hineingeschoben; den Wagen entgegen strömt ein Strom warmer Luft, welcher die Trocknung vollzieht. Der warme Luftstrom wird erzeugt in einem Heizkörper, der aus grossen gemauerten Kanälen besteht, von denen zwei über einander hin- und herlaufen; in ihnen befinden sich Kaloriferen. Ein Gebläse drückt die kalte Luft ein, ein anderes saugt die warme aus den Trockenkanälen ab. Saare meint, dass dieses System für Kartoffelstärkefabrikation keine besondere Aussicht auf Verbreitung hat; denn es ist unzweckmässig eine besondere Feuerung für die Trocknung aufzuwenden, wenn man sie mit dem Abdampf der Maschine bewirken kann, und ausserdem war ein eigenes Gebäude, welches ungefähr 15 Meter lang, 4 Meter breit und 10 Meter hoch ist, mit reichlichem inneren Mauerwerk, nöthig, um 12 Hektokilos Stärke am Tage herzustellen. Es scheinen also hier Leistung und Unkosten in keinem Einklang zu stehen. Zudem ist die Trocknung auf den oberen und unteren Horden ungleich. — Bei dem Tuch ohne Ende kommt es oft vor, dass die Heizkästen zu dicht an einander liegen, dass deshalb im Anfange eine zu grosse Hitze auf die noch feuchte Stärke wirkt und dadurch eine Verkleisterung der Stärke eintritt. Es sind das eben Nachtheile, die zu vermeiden sind, wenn die Einrichtung richtig getroffen wird.

Bleichen und Desinficiren von Stärke durch Elektrolyse Chloride enthaltenden Wassers empfehlen E. Hermite und A. Dubosc (D. R. P. Nr. 70275). Die recht viel versprechende Patentschrift lautet:

Das Mittel, durch welches das neue Verfahren eine ganze Reihe von technischen Erfolgen in der Herstellung von Stärke anstrebt, ist die Elektrolyse des mit Zusatz eines Chlorsalzes und zweckmässig auch von Alkalien versehenen Wassers. Die Elektrolyse hat die Reinigung des Wassers und die Bildung von Salzen einer sehr unbeständigen Verbindung von Chlor und Sauerstoff, wahrscheinlich unterchlorigsaurer Salze, zur Folge, welche Farbstoffe und Gährungserreger zerstören; die Einführung von Alkalien bringt eine Menge Verunreinigungen der Stärke, welche von reinem Wasser nicht gelöst werden, in Lösung und dient zur Ausfällung des schädlichen Kalkes.

Zur Ausführung des Verfahrens setzt man dem Wasser zweckmässig eine geringe Menge Seesalz zu und elektrolysirt es hierauf. An der positiven Elektrode bildet sich eine sauerstoffhaltige Chlorverbindung, an der negativen Aetznatron. Die Umsetzung des Aetznatrons mit dem vorhandenen doppeltkohlensauren Kalk ergibt einfachkohlensauren Kalk, welcher ausfällt und Soda in Lösung; die Eisensalze gehen in die Hydroxyde über und fallen gleichfalls aus. Doch muss man

genügende Zeit lassen, wenn aller Kalk ausfallen soll; anderenfalls muss man etwas Aluminiumchlorid hinzufügen, welches, in gelatinöses Aluminiumhydroxyd verwandelt, ein vorzügliches Klärmittel abgibt. Das gereinigte Wasser wird, nachdem eine kleine Menge Alkali, vorzugsweise Soda, zugefügt worden ist, bei dem in bekannter Weise ausgeführten Verfahren des Waschens, Zerreibens und Filtrirens verwendet.

Das Waschen, Zerkleinern und Durchsieben der zubereiteten Kartoffeln geschieht in bekannter Weise. Das kohlensaure Natron erleichtert diese Operationen, indem es die Eiweissstoffe, die Pektinkörper und die ätherischen Oele löslich macht. Das elektrolytische Verfahren kommt bei der Verfeinerung der Stärke auch zur Geltung. Hierbei kommt ein Wasser zur Verwendung, welches mit Chlornatrium und Chlormagnesium versetzt ist. Man setzt eine bestimmte Menge gelatinöser Magnesia, welche durch die Behandlung von Magnesiumchlorid mit Aetznatron erhalten ist, zu.

Bekanntlich wird durch die Wirkung des elektrischen Stromes das Magnesiumchlorid und das Wasser zersetzt und durch die Verbindung des Chlors, des Magnesiumchlorids und des Sauerstoffes des Wassers eine unbeständige Sauerstoff-Chlorverbindung gebildet, welche eine stark oxydirende Wirkung besitzt und vielleicht unterchlorigsaure Magnesia ist. Der freigewordene Wasserstoff und das Magnesium gehen zum negativen Pol; das letztere jedoch zersetzt das Wasser und bildet Magnesia unter Freiwerden von Wasserstoff. Setzt man einer derartigen Flüssigkeit oxydirbare Körper zu, wie solche in der Stärke enthalten sind, so verbindet sich der Sauerstoff mit diesen, während durch Wechselwirkung von Chlor, Wasserstoff und Magnesia das ursprüngliche Magnesiumchlorid sich zurückbildet. Man hat demnach einen vollständigen Kreislauf von Reaktionen, welche sich so lange fortsetzen, als der elektrische Strom in Anwesenheit oxydirbarer Stoffe auf die Lösung einwirkt.

Bei der Behandlung von Stärke und Stärkemehlen kann man ein directes und ein indirectes Verfahren wählen. Bei dem directen Verfahren wird dem in den Raffinirküpen vorhandenen Wasser eine hinreichende Menge Seesalz, Magnesiumchlorid und gelatinöse Magnesia zugesetzt und hierauf, nach tüchtiger Durcharbeitung mit der von dem Filter kommenden Stärke, lässt man dieses Stärkewasser durch den elektrolytischen Apparat gehen. Der Strom wirkt auf die Stärke nicht ein, zersetzt jedoch das Magnesiumchlorid und gibt die Veranlassung zum Entstehen der erwähnten Chlorverbindungen. Nachdem die Stärke aus dem elektrolytischen Bade auf die Abscheider gebracht ist, schlägt sie sich sehr schnell nieder, da die Einflüsse, welche oft das Niederschlagen der Stärke verzögerten, durch die Elektrolyse beseitigt und die Fette in eine Deckschicht verwandelt sind, welche dem bei der Klärung des Zuckersaftes entstehenden Schaum ähnelt und kaum nennenswerthe Mengen von Stärke zurückhält. Das Abwasser wird gesammelt, da es dieselben Salze wie vorher enthält und daher zu einer neuen Operation Verwendung finden kann. Man setzt ihm eine geringe Menge Soda zu, welche die Bildung von gelatinöser Magnesia und somit eine rasche Klärung verursacht. — Das indirecte Verfahren besteht darin, dass zuerst die elektrolytische Lösung gesondert hergestellt wird und dann später entweder in den Raffinirgefässen oder in den Schleudern Verwendung findet.

Nach beiden Verfahren muss die Stärke, ehe sie getrocknet wird, einer letzten Waschung unterworfen werden und dem Waschwasser wird entweder Ammoniak oder unterschwefligsaures Natron zugesetzt, um die Stärke von allen Säurespuren, welche sich noch in der reinen Stärke befinden könnten, zu befreien. Die Fette, welche bei dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen werden, sind sterilisirt und daher der Fäulniss nicht unterworfen; sie können daher ohne Bedenken erst am Ende der Fabrikbetriebszeit verarbeitet werden. Man verfährt mit ihnen wie gewöhnlich, nur ersetzt man das Wasser durch eine elektrolysirte Lösung oder lässt sie nach Zusatz einer passenden Menge Magnesiumchlorids den elektrolytischen Apparat passiren. — Stammen die Fette aus den gewöhnlichen, zur Herstellung von Stärke angewendeten Verfahren, so thut man gut, sie zunächst

mit Wasser zu waschen, welches mit kohlensaurem Natron versetzt ist. Dieses löst die gebildeten kalkhaltigen Milchsäuresalze und Pektinkörper; nach dieser Waschung unterwirft man sie dem elektrolytischen Verfahren, und zwar lieferte das directe Verfahren bessere Ergebnisse als das indirecte.

Die Erfolge des neuen Verfahrens sind folgende: Der Kalk wird ausgefällt und damit die Bildung unlöslicher kalkhaltiger Verbindungen der Pektinkörper verhindert; die Trennung des Parenchyms und der Eiweissstoffe von der Stärke wird durch deren Löslichkeit in alkalischen Laugen begünstigt; die Milchsäuregährung und sonstige Gährungen werden sowohl in der grünen Stärke, als auch in den Fetten durch die Sterilisirung des Wassers verhindert; die ätherischen Oele setzen sich in Gegenwart der Alkalicarbonate in geruchlose, lösliche Körper um oder verwandeln sich durch Aufnahme des freiwerdenden Sauerstoffes in gasförmige Stoffe; die Abwässer enthalten keine Gährungserreger und können landwirthschaftlich benutzt werden; die unbeständige Chlorsauerstoffverbindung endlich bewirkt hauptsächlich durch den freiwerdenden Sauerstoff eine Bleichung.

Beim Bleichen von Stärke mit Chlor und Ozon wird nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 70012) die Stärke gebleicht und gleichzeitig in ihrem anatomischen Bau so verändert, dass sie bei der Behandlung im Röstofen oder Hochdruckapparat sehr gut aufgeschlossen und in Folge dieser Wirkungen als helles Gummi erhalten wird. Ferner sollen die stets braun bis gelb gefärbten, unangenehm riechenden und schmeckenden Gummilösungen des nach bekannter Methode gewonnenen Stärkegummis, welche nach den jetzigen Bleichverfahren eine langwierige Behandlung mit Knochenkohle durchmachen müssen, durch die Chlor-Ozonbehandlung vollständig entfärbt und dadurch gleichzeitig desinficirt. geruch- und geschmacklos gemacht werden. Bei der technischen Ausführung des Verfahrens zur Herstellung hell gefärbter Stärkegummisorten können folgende zwei Wege eingeschlagen werden: I. Entweder lässt man vor der Ueberführung in Gummi auf die in Rührwerken mit Wasser in Emulsion erhaltene Rohstärke gleichzeitig einen Strom von Chlor und Ozon so lange einwirken, bis der technische Bleichgrad erreicht ist, oder man sättigt die Emulsion zuerst mit Chlor und lässt unmittelbar darauf einen Ozonstrom wirken. II. Oder man behandelt die mit Leigomme hergestellten concentrirten, gewöhnlich braunen bis gelben Gummilösungen direct mit einem Chlor-Ozonstrom oder in der Weise, dass man die Lösung zunächst schwach mit Chlor sättigt und hernach einen Ozonstrom hindurchschickt. — Der Grund, weshalb man nach diesem Verfahren schon bei Anwendung geringer Mengen von Chlor und Ozon ein vollkommenes Bleichen und Geruchlosmachen der fraglichen Produkte erzielt, ist darin zu suchen, dass Chlor und Ozon sich in ihrer Wirkung ergänzen, d. h. der eine Theil der der Stärke oder dem Stärkegummi beigemischten Farbstoffe wird von dem Chlor, der andere Theil hingegen von dem Ozon angegriffen. Wollte man diese Körper lediglich durch Behandlung mit Chlor oder mit Ozon bleichen, so würde der beabsichtigte Zweck einerseits nicht vollkommen erreicht werden können, und andererseits würden erheblich grössere Mengen jener Bleichmittel und eine längere Einwirkung derselben auf das zu bleichende Material erforderlich sein. Werden dagegen Chlor und Ozon entweder gleichzeitig oder nach ein-

ander auf ein und dasselbe Bleichgut zur Einwirkung gebracht, so wird ein besserer Erfolg in kürzester Zeit bei erheblich geringerem Verbrauch an Chlor und Ozon erzielt. Anstatt das Chlor in gasförmigem Zustande anzuwenden, und von der zu behandelnden Lösung absorbiren zu lassen, empfiehlt es sich mitunter aus praktischen Rücksichten, das Chlor in wässeriger Lösung zu benutzen und in dieser Form der Stärke zuzusetzen. Die Herstellung des zum Bleichen verwendeten Chlors und Ozons kann nach irgend einem der in der Industrie bekannten Verfahren, also beispielsweise auf chemischem oder elektrotechnischem Wege, oder aber durch elektrochemische Dissociation geschehen. Das auf diese Weise durch Behandlung mit Chlor und Ozon gewonnene Produkt gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Gummi arabicum und soll sich in Folge seiner Geruch- und Geschmacklosigkeit als Ersatz desselben eignen.

Kohlenhydrate der Topinambourknollen untersuchte C. Tanret[1]), besonders Inulin, Pseudoinulin und Inulenin. Für Inulin wird die Formel $6(C_6H_{10}O_5).H_2O$ bestimmt; die Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult führt zu einer fünfmal grösseren Molecularformel. Das bei 130° getrocknete Inulin nimmt aus der Luft 10,8 Proc. Wasser auf und hält dasselbe fest; diese Menge würde einem Hydrate $[6(C_6H_{10}O_5)H_2O]_5.6H_2O$ entsprechen. Aus Wasser scheidet sich das Inulin in Gestalt unregelmässiger Körnchen, aus Alkohol in Form von Kügelchen aus. Es trocknet zu einer hornartigen Masse, wenn es nicht zuvor mit starkem Weingeist gewaschen worden ist. In Wasser von 15° löst es sich im Verhältnisse 1 : 10 000. In heissem Wasser löst es sich reichlich und scheidet sich nach dem Erkalten langsam, aber nicht ganz vollständig aus. Wasserfreies Inulin schmilzt bei 178°, färbt sich lichtgelb, nimmt eine schwach saure Reaction an und wird nun leicht löslich in kaltem Wasser. Bei wenig höherer Temperatur geht es in Pyroinulin über. Bei 130° getrocknetes Inulin hat das Rotationsvermögen $\alpha_D = -39{,}5°$; es wird weder durch die Temperatur, noch durch die Concentration der Lösung beeinflusst. Wird Inulin mit verdünnten Säuren erwärmt, so wird es in eine Mischung aus etwa 12 Th. Lävulose auf 1 Th. Glucose verwandelt.

## Zucker.

### 1. Stärkezucker.

Stärkezucker im deutschen Zollgebiet im Betriebsjahre 1892/93:

1) Compt. rend. 116 S. 514; 117 S. 50; Bullet. soc. chim. 9 S. 227.

| Staaten und Verwaltungsbezirke | Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezucker-Fabriken | Menge des gewonnenen Stärkezuckers in Hektokilogrm. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Stärkezucker in fester Form | Darunter krystallisirter Stärkezucker in Broden, Platten u. dgl. | Stärkezucker-Syrup | Ausserdem Couleur |
| I. Preussen. | | | | | |
| Prov. Brandenburg . . | 12 | 65 561 | — | 143 618 | 26 648 |
| „ Pommern . . . | 2 | 2 604 | — | 8 921 | 579 |
| „ Posen . . . . | 3 | 313 | — | 60 546 | 871 |
| „ Schlesien . . . | 4 | 6 214 | — | 32 605 | 2 000 |
| „ Sachsen und Hannover . . . . | 4 | 1 392 | — | 11 949 | 526 |
| zusammen | 25 | 76 084 | — | 257 639 | 30 624 |
| II. Baden und Hessen . . | 2 | 8 155 | — | — | — |
| III. Mecklenburg u. Braunschweig . . . . . | 2 | — | — | 12 888 | — |
| IV. Elsass-Lothringen . . | 2 | 2 707 | — | 10 764 | — |
| überhaupt 1892/93 im deutschen Zollgebiet . . . | 31 | 86 946 | — | 281 291 | 30 624 |
| dagegen 1891/92 | 26 | 35 530 | — | 116 527 | 19 779 |

## 2. Rübenzucker.

**Rübenbau.** Untersuchung und Auswahl der Samenrüben bespricht F. Herles[1]; — Auswahl der Samenrüben mittels Polarisation empfiehlt H. Briem[2], F. Blonski[3] das Verhältniss der Länge der Rüben zu ihrer Breite.

Grosse und kleine Rübenknäule sind nach H. Briem[4] gleichwerthig. — Nach N. Westermeier[5] sind dagegen die aus grossknäuligem Samen erwachsenen Rüben den aus kleinen Knäulen hervorgegangenen Rüben im Gewichte und im Zuckergehalte überlegen.

Der Fettgehalt der Rübensamen ist nach P. Dörstling[6] nicht maassgebend für den Zuckergehalt der daraus entstehenden Rüben.

Rübensamenprüfung in Russland beschreibt F. Rutkurski[7].

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 91 u. 322.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 213 u. 471.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 927.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 504.
5) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1693.
6) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1567.
7) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 376.

Pfropfung der Rüben empfiehlt F. Knauer[1]. — Die Erzeugung der Asexualrübe beschreiben H. Briem[2], A. Nowoczek[3] und E. v. Proskowetz[4].

Die Wirkung des Wetters auf die Zuckerrübenernten der Jahre 1891 und 1892 bespricht W. Rimpau[5]. Einfluss der Trockenheit auf die Rübe bespricht L. Dumas[6]. Verhältniss von Blatt zu Rübe untersucht L. Kuntze[7].

Rübendüngung. Schafdünger beim Zuckerrübenbau ist nach A. F. Kiehl[8] nicht schädlich.

Düngung der Zuckerrüben bespricht F. Strohmer[9].

Düngungsversuche mit Zuckerrüben von M. Märcker[10] ergaben eine günstige Wirkung des Kainits.

Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübensorten von Märcker, A. v. Dunker, H. C. Müller und W. Schneidewind[11].

Nährstoffbedürfniss der Zuckerrüben besprach Hellriegel[12] ausführlich.

Rübenkrankheiten. Der neue Rübenpilz Phoma Betae ist nach Frank[13] ein gefährlicher Rübenfeind. F. Krüger[14] beschreibt denselben.

Wurzelbrand junger Rüben bespricht M. Hollrung[15]; desgl. Versuche über Nematodenvertilgung[16]. — Rübennematoden besprechen auch J. Vanha[17] und F. Strohmer[18].

Krankheiten der Zuckerrüben besprechen A. Stift[19] und Stoklasa[20].

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 24 u. 597.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 28 u. 111; Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 819.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 209.
4) Mittheil. d. Vereins f. Förderung d. landwirthsch. Versuchsw. Oesterreichs 1893 S. 53.
5) Landw. Jahrb. 22 S. 503.
6) Sucrerie indigène 42 S. 533.
7) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 776.
8) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 189.
9) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 377.
10) Magdeburger Ztg. 1893 Nr. 410 u. 436.
11) Magdeburger Ztg. Dec. 1892.
12) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 578; Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 945.
13) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 24 u. 1039.
14) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. *90 u. 730.
15) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 195.
16) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 485; Zeitschrift des landw. Centralver. der Prov. Sachsen 1892 S. 419.
17) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 281.
18) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 827.
19) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 915.
20) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 468.

Enchytäiden als Feinde der Zuckerrüben bespricht J. Vanhau[1]).

Blattfleckenkrankheit der Rübe beschreibt F. Kudelka[2]).

**Saftgewinnung.** Schwemmrinne für Rüben von R. Mohr (D. R. P. Nr. 67 180).

Steinfänger an Rübenmaschinen von Röhrig & König (D. R. P. Nr. 70 898) und L. Hasse (D. R. P. Nr. 68 983).

Rübenschnitzelmesser von R. Bergreen (D. R. P. Nr. 65 920, 67 276 u. 68 375), — A. Maguin (D. R. P. Nr. 69 209), — P. Rassmus[3]), — F. Beranek[4]) — F. Weyr[5]) u. Müller & Cp.[6]).

Vorlage für Schnitzelmesserkasten von H. Putsch & Cp. (D. R. P. Nr. 69 139 und 70 899); — Schnitzelmaschine von F. Stephan (D. R. P. Nr. 66 865).

Rübenschneidmaschine von A. Wöniger (D. R. P. Nr. 71 148).

Diffusionsverfahren von Th. Grünwald (D. R. P. Nr. 66 363). Die Diffusionsbatterie besteht aus 12 bis 14 Gefässen; die Arbeit des Auslaugens ist in zwei Abschnitte zerlegt. Der erste Abschnitt besteht im Auslaugen bezw. in der Concentration und Sättigung der bei der ersten Saturation aus frischen Schnitzeln gewonnenen Säfte; Zweck dieses Auslaugens ist auch die Filtration der Säfte mittels frischer Schnitzel, sowie die Vorwärmung durch die Wärme des saturirten Saftes und die Aufschliessung der frischen Zellen zur leichteren Auslaugung. Der so gewonnene Saft geht direct zur zweiten Saturation. Der zweite Abschnitt besteht im Abdrücken des Saftes aus den Schnitzeln, über welche der saturirte Saft schon einmal geflossen ist und endlich im Auslaugen der Schnitzel. Dieser Saft geht zu den Messgefässen für die erste Saturation.

Die Rübenschnitzel werden nach J. Dziegielowski (D. R. P. No. 70 996) zur Coagulirung der Eiweissstoffe vor dem Einschütten in die Diffuseure mit trockner erhitzter Luft oder einem anderen trockenen, erhitzten Gase behandelt, in dem sie in dünnen Schichten einem Strom des Gases ausgesetzt und so auf 80 bis 90° erhitzt werden. Das in den ausgelaugten Schnitzeln zurückbleibende Eiweiss erhöht den Nährwerth derselben als Viehfutter, und der Saft soll nur wenig organische und anorganische Nichtzuckerstoffe enthalten.

Diffusionsversuche. Nach L. Szyfer[7]) ist die Diffusionsarbeit abhängig von der Saftmenge, mit welcher jedes Kilogrm. Schnitzel in Berührung kommt und der Geschwindigkeit, mit welcher der Saft durchfliesst.

---

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 157.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1631.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 539.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 552.
5) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 386.
6) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 515.
7) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1529.

Diffusionsarbeit. Nach Schirmer[1]) ist es unter den jetzigen Steuergesetzen nicht vortheilhaft, die Schnitzel zu weit auszulaugen. Wenn man die Säfte des letzten Diffuseurs abzieht und untersucht, so findet man bei einer Auslaugung bis 0,30 einen Quotienten, der sich zwischen 30 und 40 bewegt; sofern man aber mit der Auslaugung auf 0,50 Proc. in die Höhe geht, steigt der Quotient auf 50 und darüber. Ferner ist der Quotient des Dicksaftes von 91,5 auf 92,8 in die Höhe gegangen, als man statt 0,30 Proc. deren 0,50 in den Schnitzeln gelassen hat. In einer anderen Fabrik sind die Schleuderprocente sofort um 2 Proc. in die Höhe gegangen, sodass, trotzdem 0,2 Proc. Zucker weniger aus den Schnitzeln abgezogen worden, doch ungefähr 0,1 Proc. erstes Produkt mehr gewonnen ist. Bei der ferneren Feststellung, wie gross der Mehrabzug ist, wenn man auf 0,3 geht, hat sich ergeben, dass mindestens 5 Liter Saft mehr abgezogen werden müssen. Wenn man nun umrechnet, dass man, um diese 5 Liter zu verdampfen, 2 Kilogrm. Dampf braucht, so kommt man zu dem Resultate, dass man 1,2 bis 1,4 Kilogrm. Kohle für 100 Kilogrm. Rüben mehr braucht, als bei der Auslaugung von 0,5 Proc. Wenn man die Auslaugung weiter herunterstellt, wird meistens wohl eine weit längere Verarbeitungszeit in Rechnung kommen, und zwar kann die Minderverarbeitung häufig 10 Proc. und darüber betragen. Zu berücksichtigen ist noch, dass in den letzten Wochen des Betriebes mit einer weit geringeren Ausbeute gearbeitet wird.

Bodenbender ist auch der Ansicht, dass man nicht allzuweit auslaugen dürfe, indem er glaubt, dass bei einer Auslaugung von 0,2 Proc. der letzte Saft keinen krystallisirten Zucker mehr gibt, während bei der Auslaugung bis zu 0,4 Proc. noch eine Krystallisation eintritt. Heute, wo man möglichst rasch arbeiten muss, ist es wichtig, möglichst wenig Saft abzuziehen und auf recht gute, möglichst feine Schnitzel Werth zu legen, also nicht 59 bis 60 Liter, sondern nur 54 bis 55 Liter abzuziehen. Allerdings ist hierbei ein Factor in Betracht zu ziehen, den nicht jede Fabrik überwinden kann, nämlich das Vorkommen kleiner Steinchen an den Rüben, die nicht vollständig durch Waschen zu entfernen sind, und nachtheilig insofern wirken, als sie nicht gestatten, feine Schnitzel darzustellen. Unter den jetzigen Steuerverhältnissen erscheint es nicht angezeigt, weiter als bis auf 0,4 Proc. auszulaugen, umsomehr, als die getrockneten Schnitzel noch ein werthvolles Futtermittel abgeben, auf das der Landwirth jetzt besonderen Werth legt.

Diffusionsarbeit. Nach Jarkovsky[2]) ist die Auslaugung der Schnitte und die Reinheit der Säfte abhängig von der Schnittbeschaffenheit, der Diffusionszeit und der Diffusionstemperatur, d. h. von der Dauer und Art der Berührung zwischen Schnitten und der auslaugenden Flüssigkeit, und diese hängt wieder zusammen mit der Höhe der Schnitteschichten, bez. der Anzahl thätiger Diffuseure, sowie mit der

---

1) Deutsche Zuckerindustrie 1892 S. 1725.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 401.

Grösse und Beschaffenheit der Berührungsflächen, welche wieder bedingt wird durch die Schnittestärke. Diese im innigen Zusammenhange stehenden Umstände ergänzen sich gegenseitig, z. B. je feiner die verwendeten Schnitte um so kleiner braucht die Schnittlingssäule oder die Anzahl Diffusionsgefässe zu sein: wird aber neben der Anwendung feiner Schnitte auch noch die Zeit der Berührung, d. h. die Diffusionsdauer verlängert, so kann die Temperatur selbst niedriger gehalten werden, was erfahrungsgemäss die Saftreinheit ebenso begünstigt wie z. B. ein geringerer Saftabzug. Es verbessern somit schöne und schwache Schnitte mittelbar die Reinheit des Saftes, wobei die hie und da noch geäusserten Bedenken, dass je schwächer die Schnitte erzeugt werden, um so mehr Zellen geöffnet werden, welche ihren ganzen Inhalt aus Zucker und Nichtzucker bestehenden Saftes in die nachströmende Flüssigkeit entleeren, wie die Erfahrung lehrt, nicht zu fürchten sind, weil derartige Zellen selbst bei den schwächsten Schnitten doch nur in verschwindender Minderheit vorkommen. Es ist dies übrigens unter allen Umständen ein sehr viel kleineres Uebel als wenn die Diffusionsbatterie, um auch starke Schnitte auslaugen zu können, übermässig erhitzt oder die Diffusionszeit ungebührlich verlängert werden muss, weil z. B. durch das starke Anwärmen die Intercellularsubstanz angegriffen wird und in dieser Weise ziemliche Mengen, namentlich colloidaler Nichtzucker in die Säfte übergeführt werden. Unbegründet ist auch, dass die Proteïnstoffe schon in den Schnittlingen zum Coaguliren gebracht werden sollen, dass also, um dieses zu erreichen, die frisch gefüllten Schnitte mit höher angewärmten Säften zusammengebracht werden sollen. Um reine Säfte zu erhalten, muss die Wärmevertheilung gerade in der entgegengesetzten Richtung gehandhabt werden, und darf der abgezogene Saft keine höheren Temperaturen als 25 bis 30° haben. Dieses beabsichtigte „Coaguliren der Proteïnstoffe“ wird oft sehr theuer durch grosse Nachtheile erkauft, falls dasselbe bei der Beschaffenheit der pflanzlichen Eiweissstoffe überhaupt in einem höheren Grade im Bereiche der Diffusionsbatterie zu erzielen ist. Das in den meisten Pflanzensäften nur in geringen Mengen enthaltene Eiweiss diffundirt ohnehin viel langsamer als Zucker, ein Antheil wird davon immer in den Schnitten zurückbleiben und diejenigen Antheile, welche mitgehen, werden rationeller in den Vorwärmern und nachfolgender Saturation ausgeschieden.

**Schnitzelverwerthung.** Die Schnitzelpresse von E. Bendel (D. R. P. Nr. 68425) hat ein kegelförmiges Verschlussstück zur Regelung der Auspressung der Schnitzel.

Schnitzelpresse der Braunschweigischen Maschinenbau-Anstalt (D. R. P. Nr. 70725). Die Pressspindel *c* (Fig. 125 und 126) ist an ihrem unteren Theil cylindrisch geformt und mit zwei oder mehreren halben Schneckengängen *d* versehen. Der Pressmantel ist dagegen unten kegelförmig ausgebildet und mit Siebblechen *b* versehen. Unter diesem Blechbelag *b* ziehen sich Ring- und Querkanäle hin, die gestatten, dass das Presswasser rasch und leicht nach den Abzugs-

kanälen *g* gelangen kann, ohne mit den abgepressten Schnitzeln in längerer Berührung zu bleiben. Die Schneckenflügel *d* erzeugen dabei in Verbindung mit dem kegelförmigen Belag *b* eine sehr kräftige andauernde Pressung, so dass die Schnitzel stark gepresst werden und möglichst trocken die Presse verlassen. Um zu verhindern, dass die Schnitzel in kreisförmiger Richtung von der Spindel mit herumgenommen werden, ist der untere Theil des Pressmantels mit passender Riffelung *f* versehen, wodurch das Material gezwungen wird, möglichst lothrecht aus der Presse auszutreten, so dass ein Zerreiben desselben verhindert wird.

Fig. 125.

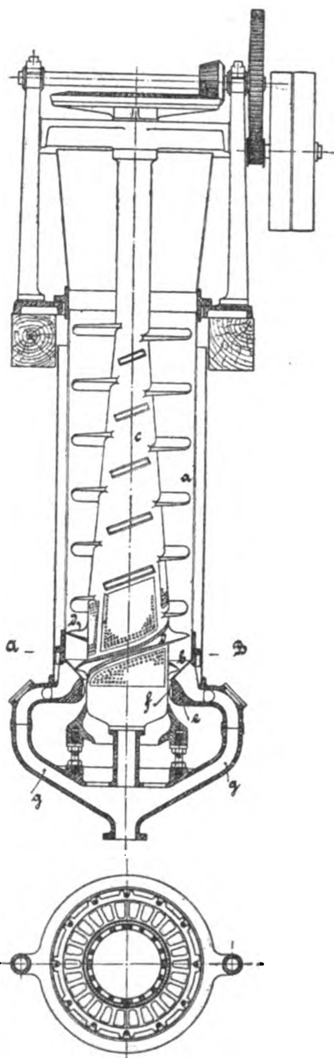



Fig. 126.

Die Schnitzelpresse von F. Dippe (D. R. P. Nr. 66306) arbeitet mit einem Druck bis zu 100 Atm. Dieselbe besteht wesentlich aus einem ringförmigen, kegelförmig zulaufenden Hohlraum, der von einem inneren kegelförmig gelochten Blechcylinder und einem äusseren, kegelförmig zulaufenden und gleichfalls gelochten Blechcylinder gebildet wird, und aus einem ringförmig ausgebildeten Pressstempel, welcher durch eine Kurbelwelle bewegt wird und dessen ringförmiger oberer Theil in seiner höchsten Stellung in den erwähnten Hohlraum hineinragt. Der Theil des Hohlraumes, welcher durch den Pressstempel in seiner höchsten Stellung ausgefüllt ist, ist in seinen Seitenwandungen dem letzteren entsprechend parallel geschaltet.

Kegelpresse für Rübenschnitzel von Selwig & Lange[1]).

Umsetzungen der ausgelaugten Schnitzel in den Mieten. A. Herzfeld[2]) zeigt, dass Schnitzel welche unter Zuhilfe-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 545.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 924.

nahme von Abwasser in der Batterie gewonnen sind, in den Mieten weit rascher verderben werden als mit reinem Wasser hergestellte. Das beste Mittel dieselben haltbar zu machen, dürfte Sterilisiren durch Erhitzen der Masse bis zum Siedepunkt des Wassers sein. Sehr fraglich ist es allerdings, ob man sich jemals zur Einführung dieses Verfahrens in der Praxis wegen der Kosten verstehen wird. Man wird vermuthlich vorziehen, sogleich zur Schnitzeltrocknung zu schreiten. Möglicherweise lassen sich solche inficirte Schnitzel, wie auch die mit reinem Wasser gewonnenen, besser als bisher conserviren, wenn in denselben von Anfang an durch Zusatz einer geringen Menge saurer Milch oder Molken eine kräftige Milchsäuregährung hervorgerufen wird. Versuche in grösserem Maassstabe darüber sind gegenwärtig im Gange. Der Luftzutritt zu dem eingemieteten Material wirkt, wie dies ja auch von der Praxis längst anerkannt ist, schädlich, weil der Sauerstoff die Thätigkeit der verflüssigenden Bakterien fördert, und durch die Luft auch beständige neue Infection erfolgt. Ob die Drainage schädlich wirkt, ob also Erdmieten so unbedingt zu verwerfen sind wie angenommen worden ist, und cementirte Mieten unter allen Umständen den Vorzug verdienen, muss nach diesen Versuchen dahin gestellt bleiben. Die Verflüssigung der Trockensubstanz wird in der undurchlässigen (cementirten) Miete nicht oder um nur ein geringes aufgehalten, die Verflüssigung der werthvollen Eiweisssubstanz scheint sogar energischer vor sich zu gehen als in der durchflüssigen Miete (Erdmiete).

Zum Vortrocknen der in der Schnitzelpresse behandelten Rübenschnitzel ist nach W. Knauer (D. R. P. Nr. 71447) zwischen die Presse und die eigentliche Trockenvorrichtung eine Transportvorrichtung eingeschaltet, in welcher die Schnitzel durch die noch heissen, in der Trockenvorrichtung bereits benutzten Gase vorgewärmt werden.

Trockenvorrichtung für Rübenschnitzel von Büttner & Meyer (D. R. P. Nr. 68620). Um das Niedergehen der Trockengutmasse gleichmässiger zu machen, werden bei dem Trockenapparat des Pat. 52578 senkrechte, die Stoffsäule durchsetzende Wände von parallelepipedischer oder keilförmiger Gestalt angeordnet. Diese Wände werden vorzugsweise in der Form von Blechtafeln senkrecht zur Richtung der Roststäbe angeordnet.

Beim Schnitzeltrockenapparat von F. E. Otto (D. R. P. Nr. 69677) sollen die Schnitzel während des Trocknens zerkleinert werden.

Bei der Trockenvorrichtung für Rübenschnitzel von G. R. Schwärzel (D. R. P. Nr. 67439) ist an der Stelle, an welcher die Schnitzel den meisten Wasserdampf abgeben, die Austrittsöffnung für die zum Trocknen bereits verwendete Luft angeordnet, gleichwohl wird aber die beim Eintritt in den Apparat sehr heisse Feuerluft von der unmittelbaren Berührung der noch sehr feuchten Schnitzel abgehalten. (Dadurch geht allerdings ein Theil der Wärme wieder verloren.)

Bei der Trockenvorrichtung für Rübenschnitzel von F. Dippe (D. R. P. Nr. 67 942) ist eine Anzahl von wagerechten Blechcylindern über einander angeordnet, von denen jeder einzelne aus einem inneren festliegenden Innencylinder und einem äusseren drehbaren Aussencylinder besteht. Der Innencylinder ist mit einem Dampfmantel umgeben, bezitzt eine innenliegende Schnecke und liegt mittels zweier halbkreisförmiger Verlängerungen an seinen Enden im Mauerwerk auf. Der Aussencylinder ist konisch, wird mittels Tragrollen und Stirnräder in Rotation versetzt und von Feuergasen erwärmt.

Trockenvorrichtung für Rübenschnitzel, Biertreber u. s. w. von J. Kauffmann (D. R. P. Nr. 68 685) ist gekennzeichnet durch die Anordnung einer sternförmig gestalteten Heiztrommel auf einer rotirenden hohlen Welle und einer damit fest verbundenen, mit Schnecke und Schaufeln versehenen gelochten grösseren Trommel, um welche die Heizröhren, welche sich an die hohle Welle anschliessen, halbkreisförmig angebracht sind.

Schnitzeltrocknung. Pagnoul[1]) empfiehlt die allgemeine Einführung der Schnitzeltrocknung in den französischen Zuckerfabriken. (Vgl. J. 1892. 705.)

Schnitzeltrocknung besprechen M. Müller und F. Ohlmer[2]), sowie H. Bergreen u. A.[3]).

**Saftreinigung.** Pülpefänger von E. v. Skoda (D. R. P. Nr. 69 482) und F. Napravil[4]).

Zur Entfernung der Rübeneiweissstoffe werden nach Wannieck & Cp. (D. R. P. Nr. 66 320) die Diffusionssäfte in grossen Vorwärmern bis über 75° erhitzt, bei welcher Temperatur das Rübeneiweiss gerinnt, und sodann unter Einhaltung einer Druckhöhe von etwa 600 Milim. durch mechanische Filter filtrirt, deren leinene Filtertücher auf der Oberfläche pelzartig aufgerauht sind, um Verlegen durch das Coagulum (das geronnene Eiweiss) zu verhüten. Der vom Eiweiss befreite, aus den Filtern kommende Rohsaft wird der Saturation zugeführt.

Eiweissfänger von Braunbeck und F. Wannieck & Cp. — Nach K. C. Neumann[5]) hatte der Niederschlag aus einem Eiweissfänger folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | 82,08 | Proc. |
| Zucker | 6,50 | „ |
| Asche | 2,16 | „ |
| Eiweissstoffe | 2,22 | „ |
| Andere N-Stoffe | 0,18 | „ |
| Stickstofffreie Stoffe | 6,26 | „ |

1) Sucrerie indig. 41 S. 275.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 142.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 282, 1795 u. 1882.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 103 u. 495.
5) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 232 u. 420.

Der Niederschlag enthielt also nur wenig Eiweissstoffe (Vgl. J. 1892. 713).

Niederschläge in Rohsaftvorwärmern enthielten nach A. Herzfeld[1]) nur 11 bis 12 Proc. Eiweissstoffe, viel Kalk, Magnesia, sowie Oxalsäure und Phosphorsäure, bestehen also keineswegs vorzugsweise aus Eiweiss. — Weitere Versuche ergaben, dass die gesonderte Eiweissfiltration keine Vortheile für die Saftreinigung bietet. Das geronnene Eiweiss wird von Kalk so gut wie gar nicht angegriffen, so dass es gar keinen Zweck hat, von der Kalkzugabe abzufiltriren.

Bei Reinigung der Säfte mit Kalk wirkt nach L. Mittelman[2]) pulveriges Kalkhydrat viel günstiger als Kalkmilch oder Aetzkalk, was Pellet[3]) bezweifelt.

Saftreinigung. H. Claassen[4]) bestreitet ebenfalls die Wirksamkeit der sog. Eiweissfänger. Er empfiehlt folgendes Verfahren. Der auf 60 bis 70° aufgewärmte Rohsaft wird mit 1 bis 1,5 Proc. Kalk, welcher entweder aus Kalkmilch in die Saturationspfannen oder als solcher in besonderen, mit Rührwerk versehenen Pfannen zugesetzt wird, geschieden und in bekannter Weise auf eine Alkalität von 0,12 satuirt; sollte der Schaum jedoch schwer filtrirbar sein, so ist die Temperatur auf 80 bis 90° zu erhöhen. Der filtrirte Saft wird mit weiteren $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Kalk versetzt, am besten in Form von Kalkmilch, dann auf 90 bis 100° erwärmt und mindestens 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, ehe er zur zweiten Saturation gelangt; diese wird am einfachsten continuirlich in einer Pfanne ausgeübt. Eine dritte Saturation, welche ebenfalls ununterbrochen mit Kohlensäure oder einem Gemenge von Kohlensäure und schwefliger Säure ausgeführt wird, und bei welcher der Saft, wenn möglich, aufgekocht wird, ist stets zu empfehlen. Die Alkalitäten sind so zu halten, wie sie sich erfahrungsgemäss für die betreffende Fabrik am besten bewährt haben.

Saftreinigung. Nach H. Sturm (D. R. P. Nr. 65 660) wird der von den Diffusionsbatterien abfliesende Saft mit ungefähr 0,3 Proc. Kalk (vom Gewichte der Rüben gerechnet) versetzt, auf etwa 80° erhitzt und alsdann in ein System von mit einander in Verbindung stehenden cylindrischen Gefässen eingeführt. In diese wird vermittels einer mit kleinen Löchern versehenen Dampfschlange gespannter Dampf eingelassen, welcher den Inhalt des ersten Cylinders auf 101°, den des zweiten auf 106° und den des dritten auf 110° erhitzt. Die Menge des Dampfes wird derart geregelt, dass ein auf den Cylindern angebrachtes Manometer einen Druck von etwa 1 Atm. über dem Normaldruck anzeigt. In den Cylindern ist eine Scheidewand angebracht, welche den eintretenden Saft

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 173 u. 1064.

2) Bullet. assoc. chim. 10 Nr. 6; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 18 S. 64.

3) Bullet. assoc. chim. 10 S. 524.

4) Corresp. d. Ver. akadem. Zuckertechn. 1893 S. 105.

zwingt, in jedem Cylinder, bevor er in den nächsten Cylinder übertritt, einen möglichst langen Weg zurückzulegen.

Das Kuthe-Anders'sche Saftreinigungsverfahren besprechen H. Jelinek und K. C. Neumann[1]) abfällig. (Vgl. J. 1892. 719.)

Saturationsverfahren. F. Rothermann (D.R.P.Nr. 66782) verwendet zum Einführen der Kohlensäure oder der schwefligen Säure bei der Saturation der Zuckersäfte nicht wie bisher eine Pumpe, sondern er saugt die Säure dadurch in das Saturationsgefäss ein, dass er über dem Flüssigkeitsspiegel in demselben einen luftverdünnten Raum herstellt. Der Saft soll hierbei keinen Schaum bilden, da der schädliche Einfluss der Pumpenstösse fortfällt.

Der Kohlensäurevertheiler für Saturationsgefässe von A. Wernicke (D. R. P. Nr. 69544) besteht aus den Etagen-Circulationsvertheilern *A* und *B* (Fig. 127 S. 796), welche kastenförmig und unter einander durch Wände *a* und *b* verbunden sind. Ferner hat jeder der beiden Vertheiler vier oder mehr Terrassen oder ungleich hohe Wände *c d g h* mit muldenförmigen Ausschnitten *n*. Der untere Kohlensäure-Vertheiler *B* trägt das Kohlensäure-Einströmungsrohr *o* und die Prellwand *p*. Die Kohlensäure tritt durch das Zuführungsrohr *o* ein, stösst auf die Prellwand *p* und wird, da die muldenförmigen Ausschnitte *n* entsprechend höher als das Ende von *p* liegen, in der Richtung der Pfeile entweichen, um auf ihrem Wege bei den Terrassen *c d g h* wiederholt in einzelne Blasen getheilt zu werden. Nach der Theilung bei *h* steigt die Kohlensäure in dem offenen Feld *q* empor und muss hier ebenfalls die muldenförmigen Ausschnitte in umgekehrter Richtung durchziehen, um dann in den darüberstehenden Saft zu gelangen. Durch die Bewegung der Kohlensäure wird der Saft in der gleichen Richtung zum Theil mitgenommen, und es dient der freie Raum *t* dazu, das Nachströmen von frischem Saft zu gestatten. Die Flächenbewegung ist so bedeutend und in Folge des langen Weges, welchen die Kohlensäure zurücklegt, bei der wiederholten Theilung durch die Ausschnitte *n* in einzelne Blasen, hat dieselbe, bei *m* angekommen, ihren Hauptgehalt abgegeben.

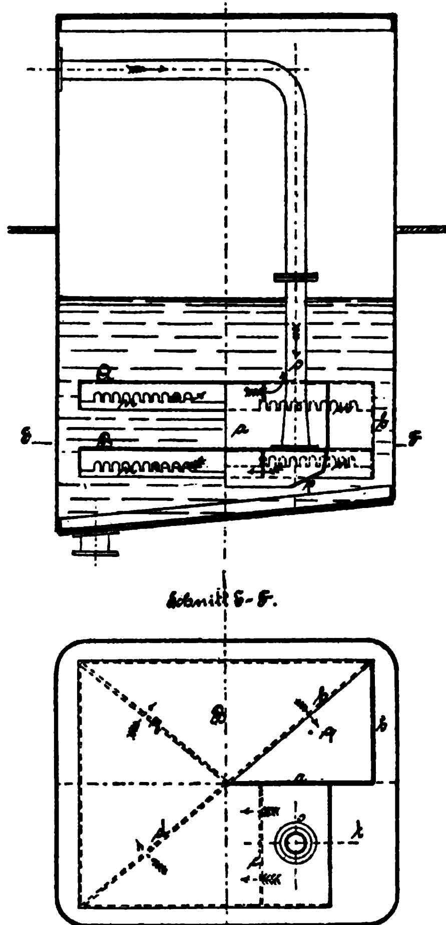
Die Saturationsvorrichtung von Th. Grünwald (D. R. P. Nr. 66675) ist mit drehbaren Sieben versehen, durch welche die Kohlensäure vertheilt wird. — Für Saturations-Kohlensäure-Injectoren gibt F. Wöhler (D. R. P. Nr. 65663) eine eigenthümliche Verschlussvorrichtung.

Vertheiler für Saturationsgas in Saturationsgefässen verbindet Ehrmann[2]) mit einem drehbaren Heizsystem. — Die Vorrichtung von J. Hampl[3]) soll das Saturiren der Rübensäfte ohne Zugabe von Fett ermöglichen.

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 193 u. 199.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. *298.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. *300.

Ununterbrochene Saturation. T. Franc[1]) empfiehlt ununterbrochene Saturation mit Kalkofengas und Fertigsaturation mit einmal gebrauchtem, von der Vorsaturation kommendem Gase.

Fig. 127.

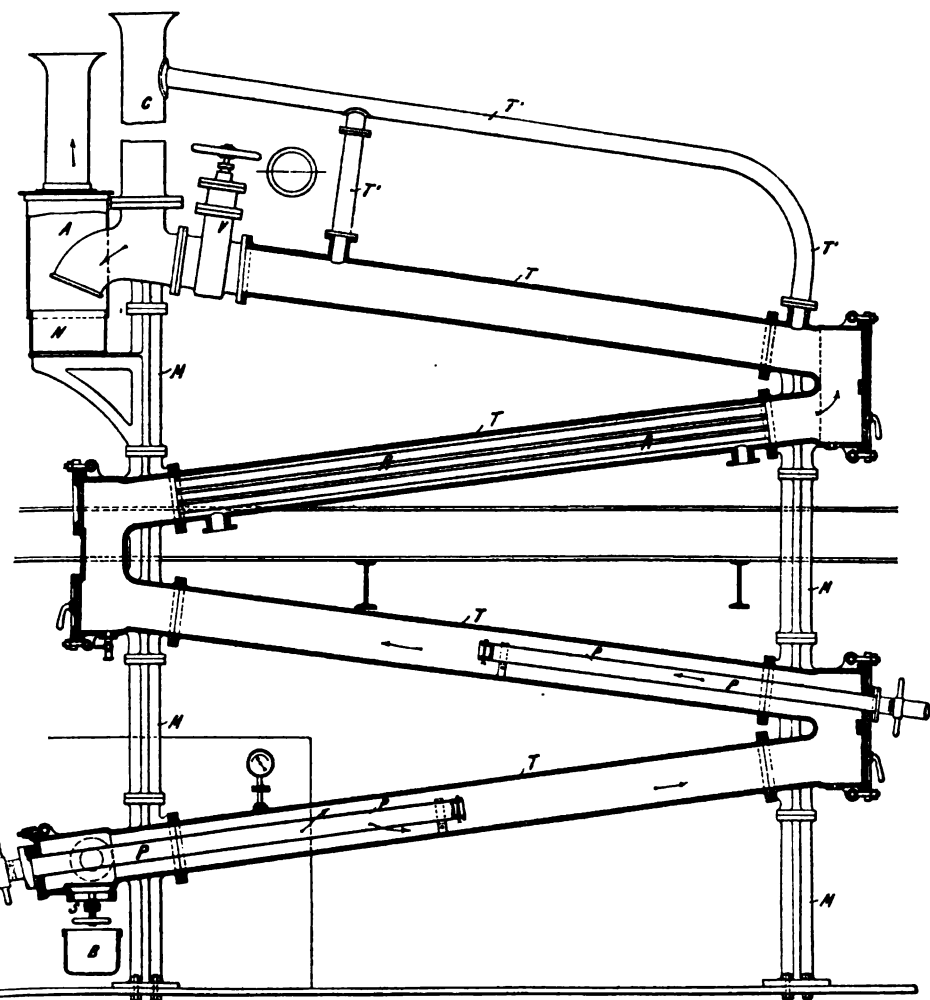


Der stetige Röhren-Sättigungsapparat von E. Reboux (D. R. P. Nr. 72 218) besteht aus einer für den Stromlauf der Säfte genügenden Anzahl von Rohrabschnitten *T* (Fig. 128), welche an den Enden durch Verbindungsgehäuse, in denen die Winkel der gebrochenen Linien abgerundet sind, unter einander verbunden werden. Die Verbindungsgehäuse sind durch Zwischenstücke *M* gestützt. Der mit Kalkwasser angerührte Saft wird von einer Höhe, welche der Geschwindigkeit, mit welcher der Durchfluss stattfinden soll, entspricht, seitlich in das Einlassgehäuse des unteren Rohrabschnittes *T* geleitet. In dasselbe ist ebenfalls das Gaseinlassrohr *P*, ein am Umfang durchlochtes Rohr, eingesetzt. Ein zweites Gaseinlassrohr *P* liegt im zweiten Rohrabschnitt *T*, um erforderlichenfalls mehr Gas einlassen zu können. Im dritten Rohrabschnitt liegt ein Dampfröhrenvorwärmer *R* und auf dem vierten und letzten Rohrabschnitt ist ein Auslassrohr $T^1$ für Luft und todte Gase angeordnet, wobei dasselbe in den durch das Dach geführten Kamin *C* mündet. Hinter diesem befindet sich ein Schieber *V*, welcher den Auslauf des gesättigten Saftes regelt, welcher sich durch das niedergebogene Mundstück in den Behälter *N* ergiesst und aus demselben nach den Filterpressen abfliesst. Eine über dem Mundstück angeordnete Haube *A* mit

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 18 S. *1.

Kamin dient zur Abführung der noch mitgerissenen todten Gase und Luft. — Die mitten in den Saft eingeblasene Kohlensäure vertheilt sich gleichmässig in ihm und bindet beim Emporsteigen den Kalk. Die Menge der Kohlensäure, welche infolge ihrer geringeren Schwere dem Flüssigkeits-

Fig. 128.




strom vorauseilt, ist derart berechnet, dass ihre Absorption beim Eintritt in den oberen Rohrabschnitt vollständig ist und kein Gasverlust stattfinden kann. Durch den Dampfvorwärmer *R* wird der Saft auf bestimmter, durch Thermometer angezeigter Temperatur erhalten. Da die Carbona-

tation unter Abschluss von der äusseren Luft und in stets vollständig angefülltem Raum stattfindet, so soll der Schaumbildung vollkommen vorgebeugt werden, und daher auch der Saft vor dem Zusatz von Fett mit seinen schädlichen Nebenwirkungen verschont bleiben. Infolge der stetigen Strömung und der augenblicklichen Bindung des Kalkes sollen sich an den Wänden keine Niederschläge bilden. Eine Reinigung des Röhrenapparates kann leicht vorgenommen werden, indem die Thüren an den Verbindungsgehäusen das Hindurchtreiben von Bürsten gestatten und auch von oben her Dampf oder Spülwasser, welches durch das Ventil *S* in den Behälter *B* abfliesst, eingeleitet werden kann.

Die Vorrichtung zur ununterbrochenen Saturation von E. Reboux hat sich nach Cambier[1]) in der Fabrik von Iwuy bewährt.

Abdichtung der Filtertücher in Filterpressen nach H. Beeg (D. R. P. Nr. 67 036); — Tücherverschluss für Filterpressen von H. Steffens (D. R. P. Nr. 68 577). — Sackfilter von A. Swoboda (D. R. P. Nr. 70 244).

Aussüssen des Saturationsschlammes bespricht A. Quenesson[2]).

Kork als Filtermittel. Beim Filter von A. Wagner (D. R. P. Nr. 64 449) dient feinzertheilter Kork als Filtermittel, welcher die Eigenschaft besitzt, die zu reinigende Flüssigkeit nicht aufzusaugen, sondern nur ihr mechanisch beigemengte Körper an seiner Oberfläche zurückzuhalten. — Nettwall[3]) und Heydecke[4]) empfehlen das Verfahren.

Reinigung von Rübensäften mit Eisenoxychlorid. Nach M. Spunt und Schachtrupp (D. R. P. Nr. 71 004) soll Eisenoxychlorid gelöstes Eiweiss fällen und der entstehende Niederschlag durch Aetzkalk nicht gelöst werden. Der Diffusionssaft wird mit Kalkmilch bis zur Alkalität 0,08 Proc. und auf je 60 Liter mit 0,5 Proc. Eisenoxychlorid (Zusammensetzung etwa $Fe_2Cl_6 + 8Fe_2(OH)_6$) und dann noch mit Kalkmilch, bis zu 1 Proc. Aetzkalk, auf Rüben berechnet, versetzt, bei 80° mit Kohlensäure bis zu 0,1 Proc. Alkalität saturirt, aufgekocht, filtrirt und in der zweiten Saturation noch einmal mit weniger Eisenoxychlorid und Kalk behandelt. Der Reinheitsquotient des Saftes soll hierdurch von 75 beim Rohsaft auf 85 beim Dünnsaft und von 82 beim Rohsaft auf 90 beim Dünnsaft steigen.

Zur Reinigung von Zuckersäften empfehlen L. Ostermann und H. Winter (D. R. P. Nr. 71 011) sog. Phosphatkohle. Grob gepulverter Koks (Holz- oder Knochenkohle) wird durch Abschlämmen

1) Sucrerie indig. 27 Nr. 26; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 150.
2) Sucrerie indig. 1893 Nr. 2; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 18 S. 63.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 18 S. 33.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 630.

und Auswaschen mit Wasser von feinem Staub und löslichen Salzen befreit und hierauf getrocknet. Sodann wird das Pulver mit so viel von einer concentrirten wässerigen Lösung von Monocalciumphosphat (oder Phosphorsäure) getränkt, dass z. B. 1 Kilogrm. des Präparates 100 Grm. Kalk ausfällt oder aus 100 Liter Flüssigkeit eine Alkalität von 0,01 Proc. CaO beseitigt. Endlich wird die Masse getrocknet und erhält durch Sieben und Zerdrücken eine gleichmässige Beschaffenheit. Beim Gebrauch setzt man zu der zu klärenden mit Kalk behandelten Flüssigkeit soviel von dem Präparat, dass der gewünschte Grad der Alkalität verbleibt, rührt gut um und erwärmt und filtrirt in der sonst üblichen Weise.

Zur Reinigung der Rübensäfte mit schwefligsaurem Natron wird nach A. Rümpler (D. R. P. Nr. 71 021) der Dünnsaft wie bisher mit Kohlensäure oder Schwefligsäure saturirt, durch Filterpressen o. dgl. filtrirt und in Verdampfapparaten zu Dicksaft eingedampft. Wenn nöthig, saturirt man den Dicksaft nochmals und kann ihn auch nochmals über Kohle gehen lassen, so dass er nach bisherigen Begriffen zum Verkochen im Vacuum fertig ist. Es wird nun eine Lösung von schwefligsaurem Natron vorräthig gehalten, welche man bereitet, indem man 165 Kilogrm. Ammoniaksoda mit 100 Kilogrm. Schwefligsäure bei Siedehitze in Wasser zu 1 Kubikm. löst. Hat man nun durch Untersuchung im Laboratorium bestimmt, wieviel Gesammtkalk der Dicksaft enthält, so setzt man demselben für jedes Kilogramm Kalk 11,4 Liter obiger Flüssigkeit zu, kocht gut durch und lässt den Saft durch mit Baumwollentüchern überzogene Filterpressen laufen. Schlechte Säfte mit 0,2 bis 0,3 Proc. Kalk, welche fast gar nicht kochen, enthalten nach der Reinigung nur noch 0,03 bis 0,04 Proc. und kochen leichter, als ungereinigte Dicksäfte allerbester Qualität. Der sich ausscheidende schwefligsaure Kalk hat eine dunkle Farbe, während der Saft heller wird.

Calciumbisulfit zur Saftreinigung empfiehlt L. Lachaume[1]). Der zweifach schwefligsaure Kalk wirkt günstig, wenn geringe Mengen zu den Schnitzeln gegeben werden, ferner als Zusatz zu dem Diffusionssaft und die saturirten Säfte.

Die Behandlung der Rübensäfte mit Schwefligsäure hält J. Formanek[2]) für vortheilhaft. Dabei wurde die Arbeit der dritten Saturation so eingerichtet, dass die Rübensäfte bei der Siedetemperatur vollkommen aussaturirt wurden, d. i. solange bis die entnommene Saftprobe durch Zusatz von Phenolphtaleïnlösung nicht mehr roth wurde. Der aussaturirte Saft lief durch Schlammpressen oder Wellblechfilter und nachher in ein zweitheiliges Gefäss, in welchem derselbe mit der einströmenden gasförmigen Schwefligsäure in Berührung kam. Der mit $SO_2$ behandelte Saft lief in den anderen Theil des Gefässes über,

1) Bullet. assoc. chim. 10 Nr. 7.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 518.

wurde nochmals der Filtration unterworfen und trat endlich in die Verdampfkörper ein.

Schwefligsäure verwendet Swoboda[1]) nur im dritten Abdampfkörper oder im Concentrator und führt sie nur in ganz kleinen Partien ein. Er verbrennt in 24 Stunden 5 bis 6 Kilogrm. Schwefel, was zur Erzeugung der besten und lichtesten Type, die man heute auf dem Markte hat, vollständig hinreicht. Er will nicht bestreiten, dass die Saturation mit Schwefligsäure das gleiche Resultat ergeben würde und man hätte dabei den sicheren Vortheil, dass, wenn die Rüben angefault oder angefroren sind, die Schwefligsäure antiseptisch wirkt. Aber grosse Vortheile bietet nach seinen Erfahrungen die Saturation mit Schwefligsäure nicht und es genügt, besonders für die Type, die uns beschert wurde, wenn man im Apparat saturirt.

Schwefligsäure zur Saftreinigung. Nach Karlik[2]) ist die Einleitung von Schwefligsäure vortheilhaft; die Säfte entfärben sich, die Zucker sind hell bis weiss. — V. Libus verwendet seit 7 Jahren eine Lösung von Aluminiumsulfat in überschüssiger Schwefligsäure, indem die Säfte dreimal wie gewöhnlich bei normalen Alkalitäten saturirt werden und bei den Dicksäften, wenn dieselben aus dem vierten Körper des sog. Quadruple-éffets heraustreten, eine gewisse Menge dieses Präparates gleichzeitig mit dem Kalk zugesetzt wird und zwar desshalb, weil sich die Thonerdeniederschläge bei Dicksäften nicht leicht filtriren. Die Zugabe richtet sich nach der Alkalität. Nach dem Zusatz wird der Saft zum Kochen erhitzt und mittels Kohlensäure (der vierten Saturation) saturirt; auf diese Weise erhält man Dicksäfte, die eine stets gleiche Alkalität haben, was ein gleichmässiges Kochen der Füllmasse im Vacuum zur Folge hat.

Schwefligsäure im Dicksaftkörper. Nach O. Vibrans[3]) erfordert die Saturation mit Schwefligsäure eine gewisse Zeit, und ist es daher ein Unterschied, ob man Dünnsäfte von 0,06 Kalkalkalität auf 0,01 oder gleiche Säfte von 0,02 auf 0,01 herunterbringt, oder den Dicksaft mit Schwefligsäure behandelt und den Kalk von 0,1 auf 0,03 bis 0,025 heruntersaturirt. Um rascher zum Ziele zu gelangen, vermischt man Schwefligsäure mit Kohlensäure, lässt beide Gase zusammen in die Saturationspfannen treten und erhitzt dann zum Schluss den Saft, um rasches Absetzen des Niederschlages zu erzielen. Vorausgesetzt, dass auf die Scheidung mit Kalk und Saturation mit Kohlensäure peinlichste Sorgfalt verwendet wird, so dass man einen Dünnsaft von 0,025 bis 0,03 Kalkalkalität in die Verdampfapparate bekommt, lässt sich das Schwefeln der Säfte ganz bedeutend vereinfachen und verbilligen, indem man die Schwefligsäure in den Dicksaftkörper einzieht. Dabei fallen alle Einrichtungen, welche die Anlage der Schwefelei erheischen, Druckpumpen,

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 115.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 45.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 121 u. 325.

Rohrleitungen, Saturationskasten, Hähne, Ventile, sowie sonstige Armaturen, sowie deren Reparaturen fort. Da der Dicksaft im Dicksaftkörper sich fortwährend durch Nachziehen erneuert, so ist ein Uebersaturiren oder gar Sauerwerden des Dicksaftes durch die Schwefligsäure ausgeschlossen. Die starke Ammoniakentwicklung, welche im Dicksafte stattfindet, scheint einen gewissen Schutz gegen Inversion des Zuckers zu gewähren, denn man findet nach dem Ablassen und Aufkochen des Dicksaftes dieselbe Alkalinität vor, die man zweckmässig auf 0,03 hält. — C. Huck[1]) bezweifelt dieses.

Saftreinigung. Nach Vivien[2]) ist der von Beaufret empfohlene Sodazusatz in die Diffuseure und die Saftbehandlung mit Baryt nutzlos. Er empfiehlt die Schnitzel schon in der Schnitzelmaschine mit Schwefligsäure zu versetzen.

Die Anwendung von Schwefligsäure zur Saftreinigung bietet nach F. Sterba[3]) ausser der vorübergehenden Entfärbung der Säfte und Produkte und der zweifelhaften Kalkersparniss bei der Saturation gar keine Vortheile. Diesen Vortheilen steht die labile Alkalität der Säfte und Produkte, die Anhäufung der organischen Substanz im Safte in Folge geringer Kalkzugabe, die grossen Uebelstände bei der Nachproduktenarbeit und Osmose, in Folge Verlustes der Alkalität, und die Anhäufung der Sulfate und Sulfite in den Produkten, entgegen. — Auch K. Abragam[4]) ist gegen Schwefligsäure.

Die Wirkung elektrischer Ströme auf Rübensäfte untersuchte W. Bersch[5]). Derselbe findet, dass elektrische Ströme thatsächlich reinigend auf Rübensäfte wirken. Ob jedoch die Vortheile dieser elektrischen Reinigung, welche doch nur in einer geringen Ersparniss an Kalk, hellerem Ausfall der Produkte, und möglicherweise auch in einer, um ein Geringes höheren Ausbeute bestehen können, nicht durch die Mehrkosten derselben verschlungen werden, müssen erst Versuche in der Praxis lehren.

Elektrische Saftreinigung. Nach F. Strohmer[6]) wird das Verfahren von Dammeier, Schollmeier und Behm in folgender Weise ausgeführt: Nachdem der diffundirte Saft die Diffusion verlassen hat, durchfliesst derselbe zwei Vorwärmer; in dem letzten Vorwärmer erhält der Saft eine Temperatur von 73 bis 75°. Damit tritt der Saft in das Scheidegefäss für elektrische Scheidung. In diesem Scheidegefäss (doppeltes Gefäss, bezw. Wechselgefäss) sind 7 Stück Metallflectoren eingehängt, welche etwa 80 Centim. in den Saft hineinragen. Der elektrische Strom, welcher mittels eines Gleichstromdynamos

1) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 233.
2) Bullet. assoc. chim. 10 S. 496.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 422.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 18 S. 67.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 43 u. 865.
6) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 414.

erzeugt wird, wird an die Elektroden in den Saft geleitet. Die Scheidung vollzieht sich bei 40 bis 50 Ampère und 6 bis 8 Volt Spannung in etwa 8 bis 9 Minuten. Nach der elektrischen Scheidung kann man einen bedeutenden flockigen Niederschlag beobachten, welcher sich in einem Reagensglase sofort zu Boden setzt. Ist die Scheidung in dieser Weise vollzogen, so tritt der Saft mit sämmtlichen ausgeschiedenen Bestandtheilen in die erste Saturation ein, und wird hier mit dem üblichen Kalkzusatz behandelt. Die weitere Behandlung der Säfte geschieht in der bisherigen Weise. Strohmer hält eine reinigende Wirkung der Elektricität auf Rübensäfte für erwiesen, bezweifelt aber den praktischen Werth dieses Verfahrens.

Elektrische Saftreinigung. Nach Jarkovsky[1]) wurden in der Zuckerfabrik Hoym schwach gespannte Ströme von 6 Volt bei 40 bis 50 Ampère angewendet. Der so gespannte Strom wurde in den Saft, in welchem Zinkplatten als Elektroden eingehängt waren, eingeleitet. Nach einigen Minuten soll eine bedeutende Ausscheidung flockiger Niederschläge, hauptsächlich Eiweissstoffe, stattgefunden haben. Dann erst wurde Kalk zugesetzt und der Saft in gewohnter Weise saturirt. Aehnliche Versuche wurden in Böhmen schon viel früher sowohl bei den Säften, als auch bei den Melassen ausgeführt, blieben aber erfolglos. Jarkovsky meint, dass, falls man gewisse scheinbare Erfolge erzielt hat, die Ursache mit der Wirkung verwechselt wurde und zwar dadurch, dass man, anstatt die Wirkung den entstandenen Zinksalzen zuzuschreiben, die scheinbare Reinigung der Säfte der Elektricität zuschrieb. — Bei einer Besprechung dieses Verfahrens[2]) waren die Ansichten ebenfalls noch recht verschieden, so dass weitere Versuche abzuwarten sind.

Die Filtrationsgeschwindigkeit einer 60proc. Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen durch Papierfilter bestimmte Brendel[3]); darnach filtrirten in 1 Minute:

| | | |
|---|---|---|
| Bei 2° | 3,1 | Grm. Zuckerlösung, |
| 8 | 9,7 | " " |
| 21 | 22,0 | " " |
| 30 | 37,3 | " " |
| 40 | 66,8 | " " |
| 47 | 91,2 | " " |
| 60 | 146,8 | " " |

**Verdampfung.** Die Rieselvorrichtung für liegende Verdampfapparate von Haacke & Schallehn (D.R.P.Nr. 65287) besteht aus zwei in dem oberen Theile des Saftraumes angeordneten, gegen einander verstellbaren Siebböden.

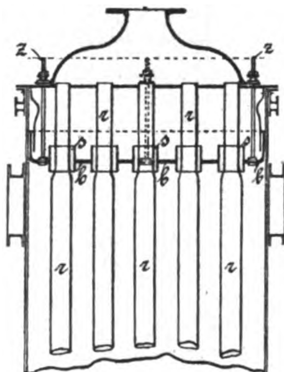
---

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 413.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 986, 1824 u. 1881; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 624.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 1088.

Beim Rieselverdampfapparat von J. Aders (D. R. P. Nr. 70 277) wird die Abführung der Brüden aus dem unter dem Heizkörper gelegenen Sammelraum durch ein quer durch denselben gelegtes, unten offenes Rohr bewirkt.

Rieselverdampfapparat von J. Schwager (D. R. P. Nr. 70 626). Ueber dem Siederaum des Verdampfers wird zur Vertheilung der Flüssigkeit das bewegliche, durch Stangen *z* (Fig. 129) lothrecht stellbare Becken *b* angeordnet, in dessen Boden die Rohrstutzen *s* sitzen. Diese Stutzen greifen um die Rohre *r* (oder auch in die Rohre). Die durch die Rohre *e* in das Becken *b* eingeleitete Flüssigkeit steigt über dem Boden desselben bis zur Oberkante der Stutzen *s* und fliesst über dieselbe ab, auf die Aussenfläche der Rohre *r* (oder auf die Innenfläche der Rohre *r*). Bei dieser Einrichtung beginnt die Beheizung der Flüssigkeit erst nach ihrem Einlauf in die Stutzen *s* bezw. erst nach ihrer Berührung der Heizfläche der Rohre *r*, also erst im Abfluss bezw. Abtrieb der Flüssigkeit, und nachdem die Vertheilung auf die einzelnen Rohre ruhig und ohne Störung erfolgt ist.

Fig. 129.




Beim etagenförmigen Berieselungs-Verdampfapparat von E. Hänisch (D. R. P. Nr. 70 866) wird die zu verdampfende Flüssigkeit über Heizrohre geleitet, welche zur Vermeidung langer, unvortheilhaft wirkender Heizrohre von Räumen unterbrochen werden, aus denen die Brüdendämpfe mittels seitlich angebrachter, mit Drosselklappen versehener Abzugsrohre abgeleitet werden. Zur Erreichung einer geringeren Berieselungsfläche wird der Querschnitt der unteren Etagen entsprechend der Volumenverminderung der von oben nach unten rieselnden Flüssigkeit verkleinert.

Beim Verdampfapparat von L. May (D. R. P. Nr. 69 707) wird der Zufluss der zu verdampfenden Flüssigkeit zu den Verdampfröhren durch einen laternenförmig durchbrochenen Aufsatz geregelt, welcher auf die oberen Rohrenden aufgesetzt ist. In seine obere Muffe wird ein Rohrstück eingesetzt, um den zwischen den beiden Rohrenden befindlichen Spalt verändern zu können.

Der Berieselungsverdampfapparat von E. Passburg (D. R. P. Nr. 70 892) besteht aus dem eigentlichen Verdampfungskörper *A* (Fig. 130 u. 131 S. 804) und der Brüdenhaube *B*, in welchen beiden Theilen Luftverdünnung herrscht. Die Haube *B* besitzt Wände *W*, durch welche getrennte Räume *R* geschaffen werden. In dieselben tritt die zu verdampfende Flüssigkeit durch Rohr *l* ein, läuft durch die Stutzen *S* in die stellbaren Vertheiler *u*, welche durch Hebel *e* geregelt

werden. Aus ihnen gelangt die Flüssigkeit auf die eigentlichen Heizkörper, welche durch paarweise Vernietung von in waagrechten, wellenförmigen Flächen verlaufenden Blechen *b* auf ebenso gestaltete eiserne

Fig. 130.

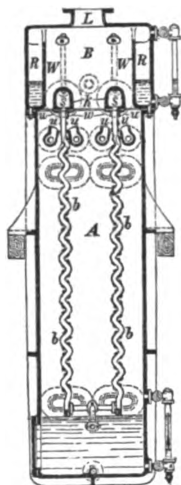
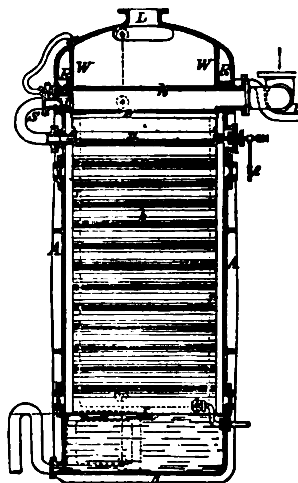



Fig. 131.




Rahmen *r* gebildet sind; auf den letzteren ist die eine grosse Durchlassöffnung bildende Dampfkammer *k* mit Schlitz *s* auf Winkeleisen *w* dampfdicht befestigt. Der Brüden zieht bei *L* ab.

Verdampfapparat der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 68 567). Der Apparat des Pat. 52 975 ist dahin abgeändert, dass an Stelle der regelbaren Einspritzöffnungen eine Vertheilungsvorrichtung für die zu behandelnde Flüssigkeit tritt, welche dadurch über die ganze Kammerbreite vertheilt und an gewellten Verdampfflächen herabrieselt.

Beim Verdampfapparat von W. Quaschning (D. R. P. Nr. 67 576) münden die Siederohre in dem unteren Theile des Verdampfkörpers in Zerstäubungs- oder Streudüsen aus.

Verdampfapparat. Nach W. Greiner (D. R. P. Nr. 71 271) werden auf die Heizrohre eines stehenden Robert'schen Verdampfapparates offene Rohrstücke zur Absperrung der über den Heizrohren stehenden Flüssigkeitsschicht gesetzt.

Die Vorrichtung zur Abscheidung des Schaumes von E. Heffter (D. R. P. Nr. 70 625) besteht aus einem Filtertuch, Drahtgewebe oder dergl., welches auf einer oder mehreren Wellen befestigt ist und auf diese derart aufgewickelt werden kann, dass es an der Kante einer Auffangrinne, über Führungsrollen geleitet, den auf dem Tuch etwa haftenden Schaum abstreicht und letzteren in die Rinne überführt.

Vorrichtung zur Verhütung der Schaumbildung von C. Heckmann (D. R. P. Nr. 70022). Die durch Pat. 51701 geschützte Vorrichtung ist derart weiter ausgebildet, dass in der Höhenrichtung von ausserhalb verstellbare Prellflächen angeordnet sind, welche die zu den Sammelräumen für den Schaum führenden Oeffnungen überdecken, um den Schaum seitlich abzulenken und ihn vom Dampfe schnell zu trennen.

Gegenstromcondensator von J. Kettler (D. R. P. Nr. 66532).

Verdampfung und Verdampfungsversuche bespricht ausführlich H. Claassen[1]). Er findet, dass man die Heizflächen der ersten Körper, ganz abgesehen von deren etwaiger Benützung zu Anwärmezwecken, viel grösser nehmen muss, als die letzten, und dass besonders der letzte Körper viel kleiner als alle anderen sein muss, um das Maximum der Leistungsfähigkeit eines Mehrkörpers zu erhalten, soweit die Verdampfung durch eine richtige Zusammenstellung beeinflusst wird. — Claassen berechnet ferner die Wärmeverluste in den Rohrleitungen, ist aber im Uebrigen für Beibehaltung der vorhandenen Volldruckdampfmaschinen.

Rieselapparate mit Achtfachwirkung bespricht H. Jelinek[2]). Rieselapparate haben den Fehler, dass die denkbar niedrigste Flüssigkeitsschichte zu erreichen und zugleich die Verdampffläche gleichmässig oder überhaupt überall zu berieseln, ohne mechanisch bewegte Hilfsmittel zur Hand zu nehmen, nahezu unerreichbar ist. — Der Yaryan-sche Apparat hat wenig Verbreitung gefunden, weil er zu theuer ist; noch weniger ist der von Lilie vorgeschlagene in Gebrauch. Die Angabe, dass die Wirkung des Robert'schen Apparates durch Berieselung der Heizrohre um 60 bis 75 Proc. erhöht und der Transmissionscoëfficient auf 28 erhöht wird, ist zu bezweifeln. Jelinek hat im grossen Durchschnitte gefunden, dass der Transmissionscoëfficient der Heizflächen der Robert'schen Verdampfapparate etwa 15 W.-E. beträgt, und wagrechte W.-J.-Verdampfapparate der neuen Construction 22 ebenfalls im grossen Durchschnitte aufweisen. Nach seinen Erfahrungen hängt der Transmissionscoëfficient nicht nur von dem Metalle des Heizrohres, sondern auch von der Form der Heizfläche, von der Beschaffenheit und Concentration der kochenden Flüssigkeit, und von der Temperatur der kochenden Flüssigkeit und des Heizdampfes ab. Er hat z. B. Transmissionscoëfficienten von 45 W.-E. für 1° Temperaturdifferenz und 1 Quadratm. Heizflache für 1 Minute beim ersten Körper eines Quadruple- oder Tripleeffets beobachtet, während die Coëfficienten der anderen Körper desselben Verdampfapparates auf 20, 12, ja sogar auf 6 gesunken sind. — Sog. „Quadrupleeffets" (Vierkörper) haben wir derzeit nahezu überall, und wo dieses nicht der Fall ist, beeilt man sich, dieselben dort einzuführen,

1) Zeitschrift des deutschen Ver. f. Rübenzucker 1893 S. 236, 374 u. 1060.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 183.

wo der Preis der Kohle es verlangt. — Denn nur der Preis des Brennmaterials ist hier maassgebend. Quintupleeffets findet man nur dort, wo die Kohle sehr theuer ist, denn einen fünften Apparat aufzustellen, dessen Preis man nicht durch Kohlenersparniss wenigstens in 3 bis 4 Jahren bezahlt, hat keinen Sinn. Uebrigens steht es auch jetzt jedermann frei, mit den Verdampfapparaten ältester Construction einen richtig arbeitenden Quintupleeffet herzustellen, der ebenso ökonomisch arbeiten wird, wie ein solcher aus den bestconstruirten Verdampfapparaten zusammengestellt. Eine andere Frage ist die Leistungsfähigkeit. Diese hat mit der Kohlenersparniss nichts zu thun, denn man soll eben so viel Verdampffläche anlegen, als man nöthig hat. Diese Frage wird durch den Preis des Apparates gelöst. Das ganze Temperaturgefälle eines Verdampfapparates ist unter allen Umständen bei richtiger Dimensionirung des Verdampfapparates, genügend grosser Luftpumpe und genug kaltem Condensationswasser stets gleich u. z. bei einem Heizdampf von 1,5 Atm. absolut und bei 611 Milligrm. Luftleere = 112 — 60 = 52°. Der Apparat mag stehend, wagrecht berieselt, simple, douple, quadruple oder quintuble construirt sein. Es wird sich blos die ganze Temperaturdifferenz proportional auf die einzelnen Körper vertheilen. Für einen Fünfkörper (Quintupleeffet) wird somit auch genügend Temperaturdifferenz bei jedem Körper bleiben. Ja selbst für einen Sechskörper (Sextupleeffet). Die Ersparnisse, welche dadurch erzielt werden können, gibt nachfolgendes der Praxis entnommene Beispiel:

| | |
|---|---|
| Rübenarbeit in 24 Stunden . . . . . . . . . . . . . | 500 000 Kilogrm. |
| Hiervon Dünnsaftmenge für 1 Stunde mit einer Dichtigkeit von 11 Proc. Saccharometer 120 Proc. vom Rübengewichte $= \frac{500\,000 \times 1{,}20}{24} =$ stündlich . . . . . . . . . . | 25 000 „ |
| Aus demselben ist Wasser zu verdampfen von 11 auf 55 Proc. Saccharometer 25 000 (1 — 11 : 55) = . . . . . . . . | 20 000 „ |
| Nehmen wir eine Fünffachverdampfung an, so benöthigen wir hierzu Dampf, wenn der Saft mit 70° in den ersten Körper einströmt (20 000 × 1,11) : 5 stündlich . . . . . . . . | 4 450 „ |
| Bei einem Sechskörper (20 000 × 1,11) : 6 = . . . . . | 3 699 „ |
| Bei Siebenkörper = (20 000 × 1,11) : 7 . . . . . . . . | 2 857 „ |
| Bei einem Achtkörper (20 000 × 1,11) : 8 = . . . . . | 2 775 Kilogrm. Dampf. |

Wir würden somit, wenn wir von einem Fünfkörper zu einem Achtkörper übergehen, ersparen 4450
ab 2775
stündlich 1675 Kilogrm. Dampf.

Nehmen wir eine 8fache Verdampfung der Kohle an, somit 1675 : 8 = stündlich 209 Kilogrm. Kohle
in 24 Stunden = 209 × 24 = 50 Hektokilogrm. Kohle zu 60 kr. = 30 fl. ö. W.
in einer Betriebszeit von 100 Tagen = 3000 fl.

Die 3 Stück zuzustellenden Verdampfapparate z. B. System W.-J. werden kosten je zu 300 Quadratmeter Heizfläche = 10 250 fl. ö. W. = 30 750 fl. ö. W.
hierzu Rohrverbindungen . . . . 1 500 fl. ö. W.
Summe . . . . 32 250 fl. ö. W.

Es würde sich somit die Anlage, ohne Verzinsung, durch die Kohlenersparniss in etwa 10½ Jahren amortisiren.

Nehmen wir nun an, dass man irgend ein neueres System der Anwärmung anwendet, z. B. Rillieux-Lexa oder mit Centralkocher u. dergl., so sind zu den Anwärmungen in allen Stationen einer Zuckerfabrik etwa 60 Proc. Wasser aus dem Dünnsaft zu verdampfen, wodurch die Brüden für Zwei- und Dreikörper für die Anwärmungen geliefert werden. Auf den reinen Fünfkörper bleiben somit nur 40 Proc. der gesammten Wassermenge zu verdampfen, da die obige Anwärmstationsverdampfung sich weiter nicht verändert.

Im obigen Falle kommen somit zur Verdampfung in einem Fünfkörper, der in einen Mehrkörper umgewandelt wird:

$$20000 - \left(\frac{20000 \times 60}{100}\right) = 8000 \text{ Kilogrm. Wasser stündlich.}$$

Diese 8000 Kilogrm. Wasser verbrauchten Dampf
im Fünfkörper = (8000 × 1,11) : 5 = 1776 Kilogrm. Dampf
im Sechskörper = (8000 × 1,11) : 6 = 1479 " "
im Siebenkörper = (8000 × 1,11) : 7 = 1143 " "
im Achtkörper = (8000 × 1,11) : 8 = 1110 " "
Ersparung 1776 — 1110 = 666 Kilogrm. Dampf in 1 Stunde,
666 × 24 = 15984 Kilogrm. in 24 Stunden:
der Kohle 8fache Verdampfung = 1998 Kilogrm. Kohle in 24 Stunden
rund 12 fl. täglich,
für 100 Tage für 1200 fl. Kohlenersparniss.

Dazu sind in diesem Falle zum Fünfkörper zuzustellen nöthig 3 Körper z. B. W.-J. System zu je 110 Quadratmeter Heizfl. zu je 5200 = 15600 fl.
Rohrverbindungen = 1200 fl.
Auslage . . . = 16800 fl.

Es ist somit zur Amortisation dieser Auslage durch die erzielte Kohlenersparniss, ohne Verzinsung, ein Zeitraum von etwa 14 Jahren nothwendig.

Dieses Beispiel zeigt, dass die mehrfache Verwendung des Dampfes auch ihre Grenzen hat. Es entscheidet eben der Kohlenpreis und der Preis der Apparate. Bei unseren derzeitigen Maschinen, welche noch immer für Pferdekraft und Stunde mehr als 20 Kilogrm. Dampf brauchen, ein Sechs- oder gar Achtkörper nicht durchführbar ist, weil man sonst den Retourdampf, den man erspart, zum Dache hinauslassen müsste. Eine Umänderung des ganzen Maschinenparkes auf eine ökonomische Maschine ohne Condensation arbeitend, welche z. B. 15 Kilogrm. Dampf für Pferdekraft und Stunde brauchen und in Folge dessen auch weniger als Retourdampf abgeben würde, ist mit grossen Unkosten verbunden, ja unter Umständen in allen Fabriken gar nicht durchführbar. Bei Neuanlagen unterliegt es selbstverständlich keinem Anstande, den Maschinenpark vernünftig in einzelnen Stationen zu centralisiren, ökonomische Maschinen aufzustellen und die Verdampfapparate als Condensatoren zu verwenden, was Jedermann bestens anempfohlen werden kann.

Die Wärmeverluste in Zuckerfabriken sind nach Cambier[1]) bei Verwendung der noch gebräuchlichen Dampfmaschinen älterer Construction grösser, als Claassen angibt.

Zur Brennstoffersparniss in Zuckerfabriken will M. Melichar[2]) auch die Wärme des Dampfwassers (Condenswasser) zur Dampfentwicklung verwerthen.

1) Journ. des fabr. de sucre 34 S. 43.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 1.

Die Ausscheidung an den Röhren eines Verdampfapparates enthielt nach W. Bersch[1])

18,49 Proc. Wasser,
42,90 „ Asche,
38,61 „ organische Substanz.

In 100 Th. Asche waren enthalten:

2,41 Proc. in Salzsäure Unlösliches,
4,55 „ Eisenoxyd und Thonerde,
3,55 „ Kupferoxyd,
4,55 „ schwefelsaurer Kalk,
85,00 „ kohlensaurer Kalk.

Die organischen Stoffe enthielten 3,5 Proc. Zucker, 3,2 Proc. Fett, ferner Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure.

Kupfer in den Produkten der Zuckerfabrikation erklärt sich nach E. Donath[2]) aus der lösenden Wirkung der Zuckersäfte und des Ammoniaks auf Kupfer (vgl. J. 1887. 913).

Metalle in Zucker. Nach H. Pellet[3]) gab eine stark gefärbte Füllmasse einen Löserückstand, welcher Kupfer, Zink, Zinn, Eisen und Blei in beträchtlicher Menge enthielt. Die Abstammung der vier erstgenannten Metalle ist durch die übliche Reinigungsweise der Verdampfapparate leicht erklärlich. Das Blei stammte aus der Farbe, mit welcher die kleinen Füllmassekästen gestrichen waren.

Die beim Verdampfen alkalischer Säfte entstehenden Zuckerverluste bestimmte A. Herzfeld[4]). Er findet, dass es nach 2 Stunden 10 Minuten langem Erhitzen keinen wesentlichen Unterschied für den Grad der Zuckerzerstörung zur Folge hat, wenn die Alkalität statt durch kohlensaures Kali, durch Kali oder Natronlauge verursacht wird. Nur bei Kalkalkalität ist bei derselben Erhitzungsdauer der Polarisationsrückgang grösser (von 50,30 auf 48,70), was nicht darauf zurückzuführen ist, dass Kalk Zucker kräftiger zerstört, als die Aetzalkalien, sondern darauf, dass etwas Zuckerkalk ausgefallen war. — Versuche, welche mit den in Fabriken üblichen Alkalitäten angestellt wurden, führten zu dem Schluss, dass der Grad der Alkalität in der Praxis keinen wesentlichen Einfluss auf die Zuckerzerstörung ausüben kann, sondern dass dieselbe in erster Linie eine Function der Temperatur ist. Da die geringen Alkalitäten vielleicht nicht genügten, um einen schwachen Einfluss des Alkalis auf den Polarisationsverlust beim Erhitzen der Zuckerlösungen zu erkennen, weil derselbe durch die Beobachtungsfehler verdeckt wurde, so stellte Herzfeld Versuche unter Zugabe sehr grosser Mengen Alkali zu der Zuckerlösung an. Dieselben ergaben, dass die Vermehrung der Alkalität keine Vermehrung der Zuckerzerstörung zur Folge hatte. In

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1892 S. 927.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 Heft 3.
3) Bullet. assoc. chim. 11 S. 186.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 641 u. 745; Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1022.

den wenig Alkali enthaltenden Lösungen war in einigen Fällen die alkalische Reaction in saure umgeschlagen, wodurch bei der hohen Temperatur natürlich grosse Invertzuckermengen gebildet wurden. — Versuche über den Einfluss der Temperatur betreffen nur die Zuckerzerstörung in alkalischer Lösung, da eine neutrale Zuckerlösung selbst bei 100° in Folge Zersetzung von Zucker alsbald sauer wird; bei 120° kann man neutrale Zuckerlösungen schon durch wenige Stunden anhaltendes Erwärmen fast vollständig invertiren. Die Versuche wurden mit 10-, 30- und 50proc. Lösungen bei Temperaturen von 80 bis 140° angestellt. Die Alkalitäten wurden mit $K_2CO_3$ in den Grenzen von 0,01 bis 0,17 (gegen Phenolphtalëin) hergestellt. Die erhaltenen Zahlen wurden in quadratisch liniirtes Papier eingetragen und durch Verbindung der Punkte Curven construirt, welche zur Berechnung folgender Tabelle dienten.

**Zuckerverlust in der Stunde bei Temperaturen zwischen 80 und 140°, in Lösungen von verschiedenen Concentrationen.**
**Die Alkalitäten mit $K_2CO_3$ hergestellt und auf 100 Kalk bezogen.**

| Temperatur | 10proc. Lösung | Anfangs-Alkalität gegen Phenolpht. | Völliger Umschlag der Alkalität nach Stunden | 30proc. Lösung | Anfangs-Alkalität gegen Phenolpht. | Völliger Umschlag der Alkalität nach Stunden | 50proc. Lösung | Anfangs-Alkalität gegen Phenolpht. | Völliger Umschlag der Alkalität nach Stunden |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 80° | 0,0044 | 0,012 | 15 | 0,0047 | 0,01 | 18 | 0,0100 | 0,012 | 14,5 |
| 90° | 0,00790 | — | — | 0,0087 | — | — | 0,0196 | — | — |
| 100° | 0,0114 | 0,01 | 7,5 | 0,0127 | — | — | 0,0292 | — | — |
| 110° | 0,0163 | 0,054 | — | 0,0167 | — | — | 0,0388 | — | — |
| 115° | 0,01748 | — | — | 0,0187 | — | — | 0,0436 | — | — |
| 118° | 0,0182 | 0,054 | 5 | 0,0200 | 0,054 | 2,5 | 0,0467 | 0,054 | 2 |
| 125° | 0,0533 | 0,156 | — | 0,1450 | 0,164 | 2,5 | 0,3522 | 0,11 | 1 |
| 130° | 0,20553 | — | — | 0,2600 | 0,150 | 2 | 0,5900 | 0,164 | 1,5 |
| 140° | 0,5100 | 0,17 | 1,5 | — | — | — | — | — | — |

**Alkalitätsverluste in der Stunde auf 100 $H_2O$ umgerechnet in Lösungen von verschiedener Concentration.**
**Bei Temperatur zwischen 80 und 140°.**

| Temperatur | 10proc. Lösung | 30proc. Lösung | 50proc. Lösung |
|---|---|---|---|
| 80° | 0,0010 | 0,0020 | 0,0013 |
| 90° | 0,0024 | 0,0053 | 0,0107 |
| 100° | 0,0038 | 0,0076 | 0,0201 |
| 110° | 0,00525 | 0,0100 | 0,0295 |
| 115° | 0,0081 | 0,0137 | 0,0340 |
| 118° | 0,0098 | 0,0160 | 0,0453 |
| 125° | 0,0273 | 0,0720 | 0,1815 |
| 130° | 0,0470 | 0,1200 | 0,2685 |
| 140° | 0,1560 | — | — |

Zuckerzerstörung in Verdampfapparaten. Nach Weisberg[1]) wird selbst in Dünnsäften schon bei 112 bis 118° Zucker zerstört. — Auch Battut[2]) glaubt, dass beim Anwärmen und Concentriren der Säfte erhebliche Zuckerzersetzungen stattfinden können, wenn in den Apparaten hochgespannte Dämpfe angewendet werden.

Die beim Anwärmen und Concentriren der Säfte zerstörten Zuckermengen rechnet H. Claassen[3]) unter Zugrundelegung der Herzfeld'schen Zahlen. Die Mengen Zucker, welche beim Anwärmen der Dünnsäfte zerstört werden, zeigt die folgende Tabelle. Für die Berechnung des Zuckerverlustes auf Rüben wurde der im Dünnsaft gewonnene Zucker auf 13 Proc. auf 100 Rüben angenommen.

| Bezeichnung der Station | Durchschnittsaufenthaltszeit des Saftes Minuten | Durchschnittliche Temperatur | Zuckerverlust auf 100 Zucker | | Zuckerverlust auf 100 Rüben |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | nach Herzfeld in 1 Stunde | in der Aufenthaltszeit | |
| 1. Trockenscheidung | 20 | 80° | 0,0444 | 0,0148 | — |
| 2. I. Saturation . . | 24 | 90 | 0,0790 | 0,0316 | — |
| 3. II. „ . . . | 20 | 95 | 0,0965 | 0,0322 | — |
| 4. III. „ . . . | 20 | 100 | 0,1140 | 0,0380 | — |
| 5. Sammelkasten . . | 10 | 95 | 0,0965 | 0,0161 | — |
| | 94 | — | — | 0,1327 | 0,0172 |

Die Mengen Zucker, welche in den Dicksäften zerstört werden:

| | Durchschnittsaufenthaltszeit des Saftes Minuten | Durchschnittliche Temperatur | Zuckerverlust auf 100 Zucker | | Zuckerverlust auf 100 Rüben |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | nach Herzfeld in 1 Stunde | in der Aufenthaltszeit | |
| 1. Sammelkasten für unfiltrirten Dicksaft . . . . . . . | 45 | 95° | 0,0488 | 0,0366 | — |
| 2. Sammelkasten für filtrirten Dicksaft | 60 | 90 | 0,0392 | 0,0392 | — |
| | 105 | — | — | 0,0758 | 0,0098 |

1) Bullet. assoc. chim. 10 S. 518.

2) Sucrerie indig. 42 S. 538; Bullet. assoc. chim. 10 S. 135; vgl. Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 1031.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 786.

Wenn die Aufenthaltszeiten bedeutend verlängert werden, so können die Zuckerverluste dann zeitweilig auf das Doppelte steigen. — Die Mengen Zucker, welche beim Eindampfen der Säfte zerstört werden, sind um so kleiner, je niedriger die Siedetemperatur ist und je kürzere Zeit der Saft sich in den Apparaten aufhält. Bei niedrigen Temperaturen ist der Transmissionscoëfficient viel kleiner, als bei hohen, und besonders bei Temperaturen, unter 100° viel kleiner, als über 100°. Soll daher bei niedrigen Temperaturen in einem Vielkörperapparat verdampft werden, so müssen die einzelnen Körper mit viel grösseren Heizflächen und in Folge dessen mit grösserem Saftinhalt genommen werden, als bei einer Verdampfung bei höheren Temperaturen. Niedrige Siedepunkte im Verdampfapparat geben allein noch nicht die Sicherheit, dass dann auch weniger Zucker zerstört wird. Um die Einwirkung der verschiedenen hohen Temperaturen zu ermitteln, führte er die Berechnung für drei verschiedene Arten der Verdampfung aus, 1. einen Vierkörperapparat mit hoher Retourdampfspannung, 2. einen Vierkörperapparat mit niedriger Retourdampfspannung, und 3. einen Dreikörperapparat mit Vorkocher, welch' letzterer mit 1 Atm. Spannung betrieben wird. Bei jedem Beispiel wurde eine tägliche Verarbeitung von 500 000 Kilogrm. Rüben und bei 130 Proc. Dünnsaft eine Verdampfung von 376 Kilogrm. Wasser in der Minute angenommen:

1. Der Vierkörperapparat wird mit einer Retourdampfspannung von $^3/_4$ Atm. Ueberdruck betrieben, die beiden ersten Körper sollen noch Siedetemperaturen über 100° haben. Im letzten Körper herrscht eine Luftleere von 58 Centim. Nimmt man an, dass die Heizrohre 1,4 Meter lang sind und 45 Millim. Durchmesser, also 0,2 Quadratmeter Heizfläche haben, dass der unter dem Rohrsystem befindliche Theil des Verdampfapparates 0,3 Meter hoch ist und dass der Saft so hoch steht, dass im Zustand der Ruhe die Rohre zu $^1/_3$ gefüllt sind, so ergibt sich der Saftinhalt der Apparate in abgerundeten Zahlen nach folgender Zusammenstellung:

| | Heizfläche Quadratm. | Durchmesser des Apparates Millim. | Anzahl der Rohre | Saftinhalt unter dem Rohrsystem | Saftinhalt in den Röhren | Saftinhalt im Ganzen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Liter | | |
| Körper I | 200 | 2600 | 1000 | 1600 | 700 | 2300 |
| „ II | 170 | 2500 | 850 | 1500 | 600 | 2100 |
| „ III | 160 | 2450 | 800 | 1350 | 500 | 1900 |
| „ IV | 130 | 2200 | 650 | 1150 | 400 | 1600 |

In jedem Körper des Verdampfapparates werden in der Minute 94 Kilogrm. Wasser verdampft und aus dem Dicksaftkörper ausserdem noch in der Minute 75 Kilogrm. = 60 Liter Dicksaft abgezogen. Aus jedem Körper wird daher in der Minute so viel Saft abgezogen, als in den darauf folgenden verdampft und aus dem Dicksaftkörper als Dicksaft abgepumpt wird. Die Aufenthaltszeiten des Saftes und die Zuckerstörungen berechnen sich nach folgender Tabelle:

| | Aufenthaltszeit Minuten | | Temperatur des Saftes | Zuckergehalt Proc. | Zuckerverlust auf 100 Zucker | | Zuckerverlust auf Rübe Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | nach Herzfeld in 1 Stunde | in der Aufenthaltszeit | |
| Körper I | $\frac{2300}{3 \times 94 + 60}$ | = 7 | 112° | 10 | 0,1677 | 0,0195 | — |
| „ II | $\frac{2100}{2 \times 94 + 60}$ | = 8 | 105 | 15 | 0,1162 | 0,0155 | — |
| „ III | $\frac{1900}{94 + 60}$ | = 12 | 95 | 25 | 0,0512 | 0,0102 | — |
| „ IV | $\frac{1600}{60}$ | = 27 | 68 | 55 | 0,0100 [1] | 0,0045 | — |
| | | 54 | — | — | — | 0,0497 | 0,0065 |

2. Der Retourdampfdruck für den Vierkörperapparat ist nur 1/4 Atm. Ueberdruck, die Luftleere im Dicksaftkörper 60 Centim.

| | Heizfläche Quadratm. | Durchmesser des Apparates Millim. | Anzahl der Rohre | Saftinhalt unter dem Rohrsystem | in den Röhren | im Ganzen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Liter | | |
| Körper I | 275 | 2800 | 1375 | 1850 | 950 | 2800 |
| „ II | 275 | 2800 | 1375 | 1850 | 950 | 2800 |
| „ III | 260 | 2700 | 1300 | 1700 | 900 | 2600 |
| „ IV | 260 | 2700 | 1300 | 1700 | 900 | 2600 |

Berechnung der Aufenthaltszeiten und der Zuckerverluste.

| | Aufenthaltszeit Minuten | | Temperatur des Saftes | Zuckergehalt Proc. | Zuckerverlust auf 100 Zucker | | Zuckerverlust auf 100 Rüben |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | nach Herzfeld in 1 Stunde | in der Aufenthaltszeit | |
| Körper I | $\frac{2800}{3 \times 94 + 60}$ | = 8 | 102° | 10 | 0,1230 | 0,0164 | — |
| „ II | $\frac{2800}{2 \times 94 + 60}$ | = 11 | 96 | 15 | 0,0844 | 0,0155 | — |
| „ III | $\frac{2600}{94 + 60}$ | = 17 | 86 | 25 | 0,0342 | 0,0097 | — |
| „ IV | $\frac{2600}{60}$ | = 43 | 65 | 50 | (0,0100) | 0,0071 | — |
| | | 79 | — | — | — | 0,0487 | 0,0063 |

1) Annahme.

Aus diesen Beispielen ergiebt sich daher, dass bei Einhaltung eines niedrigen Saftstandes und bei richtiger Zusammenstellung der einzelnen Körper der Zuckerverlust unter 0,01 Proc. auf Rüben berechnet bleibt. Verdampft man den hohen Saftstand, so können die Verluste in der verlängerten Aufenthaltszeit allerdings doppelt oder dreifach so hoch werden. Die Anwendung eines hohen Retourdampfdruckes veranlasst keine grösseren Zuckerverluste als ein minderer Druck. Es erklärt sich dies daraus, dass bis zu einer Temperatur von ungefähr 115° die Zuckerzersetzung nur langsam ansteigt. Höhere Temperaturen bis zu 120° wirken wohl auch nicht sehr schädlich, doch ist hier schon die Grenze, wo mit jedem Grad Temperaturzunahme die Zuckerzersetzung sehr stark wächst. Bei normalem Betrieb finden also in den verschiedenen Stadien folgende Zuckerverluste in Folge Wärme statt:

| | Aufenthaltszeit Minuten | Zuckerverlust auf 100 Zucker | Zuckerverlust auf 100 Rübe |
|---|---|---|---|
| in den Dünnsaftstationen | 94 | 0,1327 | 0,0172 |
| in den Dicksaftbehältern | 105 | 0,0758 | 0,0098 |
| im Verdampfapparat: | | | |
| a) Vierkörper, hohe Dampfspannung | 54 | 0,0497 | 0.0065 |
| b) „ niedere „ | 79 | 0,0487 | 0,0063 |
| c) Dreikörper, Vorkocher | 57 | 0,0711 | 0,0092 |

Die Zuckerzerstörung ist daher in den Verdampfapparaten nicht so gross als in den Dünnsaftstationen und den Dicksaftbehältern. Man soll unter allen Umständen einen übergrossen Saftvorrath vermeiden und daher die Einrichtung der Fabrik derart treffen, dass unter normalen Verhältnissen die auf einander folgenden Stationen in ihrer Leistungsfähigkeit steigen, dass also die Verdampfapparate mehr Säfte eindicken können, als die Diffusion bei geregelter Arbeit liefert und vor allem in den Vacuen mehr Dicksaft verkocht werden kann, als aus den Verdampfapparaten abgezogen wird. Die Verdampfapparate sollen mit möglichst geringem Saftinhalt betrieben werden und daher nicht als Saftregler dienen, d. h. bei Saftüberschuss auf den Vorstationen recht voll gezogen werden. Schädlich ist ferner eine zu grosse Höhe des Raumes unter dem Rohrsystem und genügen für die Saftcirculation vollkommen 20 bis 30 Centim. Höhe. Eine Berechnung der Mengen Zucker, welche beim Verkochen des Dicksaftes zerstört werden, scheint vorläufig nicht möglich zu sein, da alle Factoren welche man einer solchen Berechnung zu Grunde legen muss, schwer oder gar nicht zu bestimmen sind. Man ist daher auf Versuche im Grossen angewiesen; Laboratoriumsversuche müssten in einem wirklichen Kochapparat zur Ausführung kommen.

Unbestimmbare Verluste in Zuckerfabriken bespricht H. Claassen [1]). Unbestimmbare Verluste bei der Diffusionsarbeit bestreitet Herzfeld, während Bodenbänder solche von 1 bis 1,5 Proc.

1) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1053; Zeitschrift des Vereins akadem. Zuckertechn. 1893 S. 170.

annimmt. Es wurden nun, als ein recht gleichmässiges Rübenmaterial zur Verfügung stand, die 8 Gefässe einer Batterie (mit je 5,6 Kubikm. Inhalt) mit je 3000 Kilogrm. Schnitzel gefüllt. Nachdem Alles im regelrechten Gang war, wurde der Versuch mit 12 Diffuseuren ausgeführt und hierbei 3 Diffuseure auf 75° erwärmt, während die Temperatur der letzten Diffuseure bis schliesslich zur Temperatur des kalten Druckwassers fiel. Beim Füllen jedes Gefässes wurden fortwährend Proben genommen; die Proben von 3 Diffuseuren wurden gemischt, zerkleinert und mittels Extraction und Nachextraction auf den Zuckergehalt untersucht. Ebenso wurden von den ausgelaugten Schnitten und von dem Ablaufwasser jedes Diffuseurs grössere Durchschnittsproben genommen und je 3 für eine Untersuchung vereinigt. Der Diffusionssaft wurde in einem Kasten abgemessen und der Abzug an der Scala eines genauen Schwimmers abgelesen und ausserdem durch einen Rassmus'schen Centralapparat überwacht. Wenn der Kasten bis zur richtigen Höhe gefüllt war, wurde der Saft gerührt, eine grössere Durchschnittsprobe genommen und der Saft dreier Diffuseure sofort der Untersuchung zugeführt. Bei dem in der sorgfältigsten Weise durchgeführten Versuche hat Claassen einen unbestimmbaren Verlust von 0,70 Proc. der Rübe erhalten. Die unbestimmbaren Verluste traten nicht am Schlusse in grösserer Höhe auf, als zu Anfang, und ist daher eine Erklärung derselben durch Gährung in der Diffusion ausgeschlossen. Dafür spricht auch die Thatsache, dass niemals eine Zunahme des Invertzuckergehaltes der Diffusionssäfte am Schluss einer Woche festzustellen war. — Zum Vergleich mit der systematischen Auslaugung bei der Diffusionsarbeit hat Claassen versucht, wieviel Zucker man durch einfache Auslaugung mit heissem Wasser aus den Schnitzeln im grossen Betriebe erhalten kann. In derselben Woche wurde ein Diffuseur mit 3000 Kilogrm. Schnitten von denselben Rüben, von dem während des Füllens eine grössere Durchschnittsprobe genommen wurde, gefüllt, mit Wasser von 70 bis 80° aufgemaischt und nach 5 Minuten langem Stehen der erste Saft mit heissem Wasser abgedrückt. Nach weiteren 5 Minuten wurde wieder dasselbe Volumen Saft abgedrückt und in dieser Weise 7 Messkasten voll Saft in einem Zeitraum von etwa einer Stunde abgezogen. Der unbestimmbare Verlust war nun 0 Proc. Ein zweiter Versuch ergab einen unbestimmbaren Verlust von 0,09 Proc. Polarisation. Das Versuchsresultat war wieder: hohe unbestimmbare Verluste bei der normalen Diffusionsarbeit, keine unbestimmbaren Verluste bei der Auslaugung mit Wasser. Thatsache ist, dass bei normaler Diffusionsarbeit grössere unbestimmbare Verluste stattfinden. Nach den bisherigen Erfahrungen über die Verhältnisse bei der Diffusion kann der Zucker nur durch Inversion zerstört werden und sollten daher die unbestimmbaren Verluste Zuckerverluste sein, so müsste sich eine dem zerstörten Zucker entsprechende Menge Invertzucker vorfinden. Da aber nach den Versuchen Claassen's die Invertzuckerzunahme höchstens 0,1 Proc., auf Rüben berechnet, beträgt, so muss der grössere Theil der unbestimmbaren Verluste bei der Diffusion als Polarisationsverlust ange-

sehen werden. Um daher die unbestimmbaren Verluste bei der Diffusion zu beseitigen, ist es nöthig, eine richtige Rübenuntersuchungsmethode zu finden, eine Aufgabe, welche noch ihrer Lösung harrt. — Nach dem Durchschnitt der Verlustbestimmung einer Fabrik aus 3 Jahren liegen die unbestimmbaren Verluste bei der Diffusionsarbeit während dieser Zeit ziemlich gleichmässig zwischen 0,5 bis 0,6 Proc.; die unbestimmbaren Verluste bei der weiteren Arbeit sind jedoch bei normalen Rüben und normaler Verarbeitung verschwindend klein, dagegen gross, wo die Rüben unreif waren und das Verkochen im Vacuum nur schwierig vor sich ging. — Bei der Anwärmung des Diffusionssaftes, sowie bei seiner Vorreinigung im Pülpe- oder Eiweissfänger können unbestimmbare Verluste durch Inversion entstehen; bei schneller Arbeit werden diese Verluste selten auftreten. Bei der Scheidung und Saturation findet erst dann eine merkliche Zuckerzerstörung statt, wenn der Kalk längere Zeit bei hoher Temperatur auf Zuckerlösungen einwirkt. Unbestimmbare Verluste bei der Scheidung werden daher Polarisationsverluste sein. Es können entweder rechtsdrehende Nichtzuckerstoffe durch den Kalk zerstört werden, oder sie können durch denselben ausgefällt werden, bei der Untersuchung des Schlammes nicht mehr in Lösung gehen und daher nicht mehr als Zucker gefunden werden. — Die Zuckerverluste bei der Verdampfung betragen nach S. 812 noch nicht 0,1 Proc. Schwierig und zuweilen ganz unmöglich ist eine allgemein giltige Berechnung der Verluste im Vacuum, da die Verhältnisse beim Verkochen sehr verschiedenartig sind. Bei sehr guten Dicksäften bleibt die Beweglichkeit der Massen bis zum Ende des Kochprocesses, wenn man nicht übermässig stramm einkocht, noch so gross, dass auch hier eine nennenswerthe Ueberhitzung nicht eintritt. Lassen sich aber die Säfte schwierig verkochen und liegen oft die Massen während oder nach der Kornbildung ganz still, so ist die zerstörte Zuckermenge eine grössere. Von einer annähernden Berechnung der Zuckerverluste muss man in diesem Falle absehen. Ausser diesen Zuckerverlusten wird auch Zucker noch überall dort zersetzt, wo Dünn- oder Dicksaft und Syrupe längere Zeit bei höheren Temperaturen stehen bleiben, also z. B. in Sammelkästen. Bei normalem Betrieb halten sich die Säfte aber nur so kurze Zeit dort auf, dass man diese Verluste vernachlässigen kann. Ebensowenig können unbestimmbare Verluste in den gereinigten Säften durch Gährung, durch Einwirkung des Froschlaichpilzes u. s. w. entstehen, nachdem auch nur bei einigermaassen reinlicher und verständiger Arbeit eine Infection und Veränderung der Säfte durch invertirende Säfte nicht vorkommen kann.

Maischapparat für Zuckerfüllmasse von G. Pröber (D. R. P. Nr. 65 662) ist drehbar. — Der Maischapparat von W. Lauke und W. Huch (D. R. P. Nr. 69 262) ist mit Siederohrbündel versehen. — H. Keferstein (D. R. P. Nr. 69 225) legt die Maischvorrichtung für die Zuckerfüllmasse unter den Vacuumapparat.

Bei der stetigwirkenden Schleuder von E. Levy-Samson (D. R. P. Nr. 69 464) wird die Füllmasse der Zuckerfabriken

beständig in der Mitte der Schleuder eingeführt, durch Vermittelung von Flügeln innerhalb der Trommel an dem inneren Umfang des Siebmantels entlang befördert und nach dem Ausschleudern der Flüssigkeit sowie nach dem Decken oder Auswaschen selbstthätig aus der Trommel entfernt.

Ununterbrochen arbeitende Schleuder für Zucker von J. Tobell (D. R. P. Nr. 66822). — Bei der Schleuder von J. v. Szczeniowski und G. v. Piontkowski[1]) wird die Masse vom Boden einer sich nach oben konisch erweiternden Siebtrommel an der Innenwandung der letzteren nach oben getrieben, um schliesslich in gereinigtem und getrocknetem Zustande über den oberen Rand der Trommel nach aussen zu gelangen.

Schleudermaschine von C. Bögel (D. R. P. Nr. 65922). Der Zweck derselben ist, den krystallisationsfähigen Zucker aus Syrupen, Zuckersäften oder Zuckerlösungen aller Art dadurch als Rohzucker zu gewinnen, dass man dieselben entweder von Zuckerfüllmassen abschleudert oder sie durch eine in Schleuderung begriffene Schicht Rohzucker hindurchdringen lässt, nach dem Abschleudern sofort in der Sammeltrommel der Centrifuge eindickt und danach, um die Krystallisation hervorzurufen, sie wieder durch dieselbe oder eine andere in Schleuderung begriffene Schicht Rohzucker hindurchdringen lässt. Durch wiederholtes Ausführen dieser Arbeit soll man Zuckerfüllmassen und ebenso auch Syrupe und Zuckerlösungen aller Art in Rohzucker und Melasse zerlegen.

Schleuder zum Auswaschen von Zucker von G. Pröber (D. R. P. Nr. 70961). — Vorrichtung zur selbstthätigen Trennung der von Zuckerschleudern ablaufenden Syrupe nach ihrer Beschaffenheit von A. Pohl (D. R. P. Nr. 70002). — Einrichtung an Schleudermaschinen zum systematischen Decken von Zuckermassen von F. Demmin (D. R. P. Nr. 68716).

Ausschleudern der Füllmassen. Nach Mittelmann[2]) ist beim Warmschleudern der Füllmasse die Ausbeute grösser, als bei dem Kaltschleudern, weil kalte Füllmassen mehr Klers und Dampf zum Ausdecken brauchen als warme.

Zur Entfernung des Syrups aus der Zuckerfüllmasse wird diese nach J. Drummond (D. R. P. Nr. 70981), indem sie in Form eines Bandes ohne Ende oder in einem Kastenrade vorwärts bewegt wird und dabei auf einer geeigneten durchlochten Platte lagert, der Wirkung von Druckluft ausgesetzt, welche die Melasse oder den unreinen Syrup aus dem Zucker durch die gelochte Platte in einen unter ihr liegenden Behälter treibt.

Trockenapparat. M. Knoche (D. R. P. Nr. 68562) empfiehlt einen aus lothrecht über einander angeordneten Abfalltrichtern und rotirenden Vertheilungstellern zusammengesetzten Trockenapparat für Zuckermasse, an welchem abwechselnd lothrecht und schraubenförmig ange-

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 541.
2) Sucrerie Belge 1893 S. 301.

ordnete Windflügel an der Unterseite der Vertheilungsteller angebracht sind, in Verbindung mit Schrägleisten auf den zwischenliegenden Abfalltrichtern.

Salpeterhaltiger Rohzucker. Nach Gallois[1]) trat beim Ausschleudern einer stark salpeterhaltigen Füllmasse Explosion ein.

Verhalten des Rohzuckers beim Lagern. Nach Versuchen von F. Strohmer[2]) ist es für die Haltbarkeit des Rohzuckers beim Lagern gleichgiltig, ob derselbe unter Verwendung von Knochenkohle, oder ohne einer solchen und ob mit Schwefligsäure, oder ohne diese beiden hergestellt wurde, maassgebend ist hierbei nur die Menge der in demselben vorhandenen Alkalität. Genügend alkalischer Rohzucker (0,033 Proc. CaO), mit nicht mehr als 3 Proc. Wassergehalt, lässt sich, gleichgiltig, ob auf diese oder jene Weise hergestellt, im trockenen Raume aufbewahrt, zum mindesten 1 Jahr lang unverändert erhalten.

Herstellung von Krystallzucker. Nach H. Claassen[3]) verwendet man die einfache Wasser- oder Dampfdecke, oder man sucht den die Krystalle umgebenden Syrup in der Weise zu entfernen, dass man möglichst wenig von den Krystallen auflöst, oder man legt das Hauptgewicht auf sorgfältige Trennung der reineren Syrupe von den unreineren und verkocht die ersteren wieder mit den Dicksäften. Nach beiden Richtungen hin erhält man gute Resultate, die besten natürlich, wenn man beide zugleich verfolgt. Ob ein Verfahren das leistet, was man davon verlangen muss, beurtheilt man aus der Reinheit desjenigen Syrups, welcher auf Nachprodukte eingekocht wird. Je geringer dessen Quotient ist, desto besser ist das Verfahren zur Herstellung des Krystallzuckers. Ist die Reinheit dieses Syrups derjenigen gleich, welche der Syrup bei der Verarbeitung derselben Füllmasse auf Rohzucker hat, so hat man das erreicht, was überhaupt erreicht werden kann, und man erhält aus der gegebenen Füllmasse die höchste Ausbeute an Krystallzucker. Natürlich kann kein Verfahren diese höchste Ausbeute an Krystallzucker geben, wenn man nicht die besseren Syrupe zum Verkochen mit dem Dicksaft in das Vacuum zurückzieht. Denn bei allen Verfahren muss ein mehr oder weniger grosser Theil der Krystalle aufgelöst werden, sei es zur Herstellung von Deckkläre, sei es durch Einführen von Wasser oder Dampf in die Centrifuge, um die Mutterlauge von den Krystallen abzuwaschen. Für die besten Verfahren zur Herstellung von weissem Krystallzucker hält man diejenigen von Körting und von Drost & Schulz. (J. 1892. 768.) Bei der Streudüsen-Wasserdecke von Körting wird kaltes Wasser durch einen Zerstäubungsapparat fein zerstäubt und dieser so erzeugte Nebel wäscht den Syrup von den Krystallen ab.

Zur Trennung der verschiedenen Syrupe ist die Vorrichtung von W. Vogt (D. R. P. Nr. 66832) zu empfehlen. Es wird auf dem Boden

1) Bullet. assoc. chim. 11 S. 366.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 217.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1116.

des Centrifugenmantels eine Ablaufrinne befestigt, welche, wie der Boden, nach dem Ablass zu geneigt ist. In dieser Rinne wird ein den Boden derselben nicht berührendes Dampfrohr angebracht, welches mit der Dampfleitung in Verbindung steht. Dieses Rohr ist unten und seitlich mit schrägen Bohrungen oder besser mit düsenartigen Rohransätzen versehen, welche nach dem Auslauf hin gerichtet sind. Oeffnet man das Dampfventil, so bläst der Dampf aus den Löchern und treibt die in der Rinne befindlichen Syrupe der Ablauföffnung zu. Damit bei diesem Vorgang die Syrupe durch den Dampf nicht aus der Rinne verspritzt werden, ist dieselbe oben soweit abgedeckt, dass nur ein etwa 2 Centim. breiter Schlitz zum Einlaufen der abgeschleuderten Syrupe offen bleibt. — Die wie gewöhnlich aufgemaischte Füllmasse wird in die Centrifugen gefüllt und der Syrup abgeschleudert. Man erhält dann ungefähr 70 bis 75 Proc. Rohzucker auf den Sieben der Centrifuge und 25 bis 30 Proc. Syrup, welcher sich zum grössten Theil noch in der Sammelrinne befindet. Man öffnet nun das Dampfventil und in starkem Strahl wird der Syrup durch die Wirkung des Dampfes aus dem Ablauf des Centrifugenmantels hinausgetrieben und in der Rinne für Grünsyrup aufgefangen. Nach ungefähr $^1/_4$ Minute ist die Sammelrinne von Syrup gesäubert. Man schliesst daher das Dampfventil und beginnt nun mit dem Decken. Angenommen dieses geschieht noch so, dass mittels einer Brause kaltes Wasser auf den Zucker gespritzt wird, so gibt man zunächst nur ganz wenig Wasser in die Centrifuge. Man verdrängt auf diese Weise einen grossen Theil des den Krystallen anhängenden Syrups, ohne Zucker von denselben aufzulösen, da sie noch gelb und daher durch eine Syruphülle geschützt bleiben. Der Syrup hat also noch den geringen Quotienten des Grünsyrups und wird durch ein kurzes Oeffnen des Dampfventils aus der Sammelrinne herausgetrieben und in der Grünsyruprinne aufgefangen. Alsdann stellt man den drehbaren Auslauf der Centrifuge über die Decksyruprinne und deckt mit der Hauptmenge des Wassers den Zucker ganz weiss und trocknet ihn durch die sog. russische Dampfdecke, Dann ist es zweckmässig, das Dampfventil der Dampfschlange zum dritten Male ganz kurz zu öffnen, um den guten Syrup aus der Sammelrinne zu entfernen. Jedoch kann dies auch unterbleiben, da dieser Syrup während des Auspackens der Centrifuge Zeit genug hat, ohne Mithülfe des Dampfes abzulaufen. Nachdem die Centrifuge entleert ist, ist die Sammelrinne also ganz frei von gutem Decksyrup und somit zur Aufnahme des Grünsyrups der neuen Schleuderung bereit. Wenn die Arbeiter sich auf diese Arbeitsweise eingeübt haben, nimmt jede Schleuderung nicht mehr als 8 bis 10 Minuten einschliesslich Füllen und Entleeren in Anspruch, so dass man mit einer gewöhnlichen Centrifuge von 800 Millim. Trommeldurchmesser stündlich 200 bis 250 Kilogrm. Krystallzucker herstellen kann. Wird die Trennung der Syrupabläufe in der beschriebenen Weise vorgenommen, so hat der Grünsyrup, welcher auf Nachprodukte eingekocht wird, nur eine scheinbare Reinheit von 73 oder eine wahre von etwa 75, also fast ganz dieselbe Reinheit, wie der bei der Arbeit auf Rohzucker ablaufende

Syrup. Verarbeitet man die Füllmasse nach dem Bock'schen Verfahren, so lässt sich der Syrupsquotient noch weiter erniedrigen und die Ausbeute an Krystallzucker ebenso, wie diejenige an Rohzucker erhöhen. Jedenfalls gestattet das Vogt'sche Verfahren einen Syrup auszuscheiden, welcher kaum eine höhere Reinheit hat, als der Ablaufsyrup, welcher bei der Verarbeitung derselben Füllmasse auf Rohzucker abgeschleudert wird. Man kann also auch mit der einfachsten Deckmethode die höchste Ausbeute erzielen. Natürlich ist die Menge des Zuckers, welcher von den Krystallen aufgelöst wird, und den Kochprocess zweimal durchmachen muss, grösser als bei den Verfahren, welche eine grössere Ausbeute auf einen Wurf gestatten. Der Decksyrup lässt sich jedoch in Folge seiner grösseren Reinheit ohne Schwierigkeit mit dem Dicksaft verkochen und da man in solchen Fabriken, welche Krystallzucker herstellen, fast immer ausreichend mit Heizflächen in den Vacuen versehen ist, so spielt die Vermehrung der zu verkochenden Säfte kaum eine Rolle. Im Uebrigen verlangsamt auch nicht der aufgelöste, reine Zucker den Kochprocess, sondern nur die mehr oder weniger grosse Menge Grünsyrup, welche bei allen Verfahren in das Vacuum zurückgezogen werden muss, und diese Menge lässt sich eben durch das besprochene Verfahren sehr vermindern. — Folgende Berechnungen sollen einen Vergleich zwischen der gewöhnlichen Krystallzuckerherstellung und derjenigen, welche durch das beschriebene Verfahren verbessert ist, ziehen; sie haben daher nur für Denjenigen Werth, welcher sich durch besondere Berechnungen für seine Verhältnisse einen Vortheil bei der Krystallzuckerarbeit herausrechnet. Als Grundlage für die Berechnung dienen Zahlen, welche im Durchschnitt je eines Betriebsjahres erhalten worden sind.

A. Herstellung von Krystallzucker ohne Trennung der Ablaufsyrupe.

Der Zucker wurde mit Wasser weiss gedeckt und durch russische Dampfdecke getrocknet. Der gewonnene Krystallzucker polarisirte 99,5 bis 99,8. Der eingekochte Syrup hatte eine wirkliche Reinheit von 81. Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden gewonnen:

55,8 Kilogrm. Krystallzucker,
15,1 „ Rohzucker II. Produkt von 86° Rend.,
6,2 „ „ III. „ „ 81° „
23,5 „ Melasse von 50 Proc. Polarisation.

Nehmen wir die Zuckerpreise an, wie sie am 1. Dec. 1893 in Magdeburg notirt wurden und setzen den Krystallzuckerpreis 2,50 Mark höher, als den Preis für Rohzucker 88° Rend., so kosten 50 Kilogrm. Krystallzucker, da 88° Rend. 14,00 Mark notirten, 16,50 Mark und Nachprodukte 75° Rend. 11,85 Mark. Melasse 50proc. Pol. 2,80 Mark.

Für 100 Kilogrm. Füllmasse wurden daher gelöst:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 55,8 Kilogrm. | Krystallzucker . . . . . | à 33,00 Pfg. | = 18,41 Mark |
| 15,1 „ | II. Produkt 86° Rendement à (23,70 + 11 × 0,25) = | à 26,45 „ | = 3,99 „ |
| 6,2 „ | III. Produkt 81° Rendement à (23,70 + 6 × 0,25) = | à 25,20 „ | = 1,56 „ |
| 23,5 „ | Melasse 50 Proc. Polarisation | à 5,60 „ | = 1,31 „ |
| | 100 Kilogrm. Füllmasse | | = 25,27 Mark. |

B. Krystallzuckerherstellung mit Trennung der Syrupe nach dem Verfahren Vogt.

Da hier Syrup zu dem Dicksaft zugezogen wurde, so liess sich die Füllmasse nicht durch Verwiegen bestimmen; ihre Menge wurde daher aus dem Gewicht des Zuckers und der Füllmasse II. Produkt berechnet, welche Ermittlung nach den vergleichenden Untersuchungen früherer Jahre dieselben Resultate ergab, als genaue Wägung der I. Produkt-Füllmasse. Der Krystallzucker polarisirte 99,5 bis 99,8. Der Ablaufsyrup, welcher eingekocht wurde, hatte aber nur eine Reinheit von 75,2. Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden gewonnen:

61,5 Kilogrm. Krystallzucker,
12,1 „ Rohzucker II. Produkt von 82,5° Rend.,
4,1 „ „ III. „ „ 79° „
23,7 „ Melasse von 47 Proc. Polarisation.

Bei denselben Grundpreisen wie bei der Berechnung A wurden daher 100 Kilogrm. Füllmasse verwerthet:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 61,5 Kilogrm. | Krystallzucker . . . . . | à 33,00 Pfg. | = 20,29 Mark |
| 12,1 „ | II. Produkt 82,5° Rendement à (23,70 + 7,5 × 0,25) | = à 25,57 „ | = 3,09 „ |
| 4,1 „ | III. Produkt 79° Rendement à (23,70 + 4 × 0,25) | = à 24,70 „ | = 1,01 „ |
| 23,7 „ | Melasse 47 Proc. Polarisation à (5,60 — 3 × 0,12) | = à 5,24 „ | = 1,24 „ |
| | | 100 Kilogrm. Füllmasse | = 25,63 Mark. |

100 Kilogrm. Füllmasse werden daher, wenn die Ablaufssyrupe getrennt und die reinen wieder zum Verkochen in das Vacuum zurückgezogen werden, mit 0,36 Mark höher verwerthet. Höhere Betriebskosten entstehen durch das Vogt'sche Verfahren nicht, im Gegentheil, sind die Arbeitslöhne zur Herstellung der vergrösserten Menge Krystallzucker niedriger, als zur Schleuderung derselben Menge Nachprodukte. Dampf wird auch nicht merklich mehr verbraucht, da das Wasser, welches zum Decken dient, auch beim Verkochen der sämmtlichen Abläufe auf Nachprodukte verdampft werden muss und die dazu nöthigen Dampfmengen sowie diejenigen, welche den Syrup aus der Sammelrinne entfernen, verhältnissmässig sehr klein sind. Auf 100 Kilogrm. oder einen Sack Krystallzucker beträgt der Gewinn, da 61,5 Kilogrm. Zucker aus 100 Kilogrm. Füllmasse gewonnen werden, 58 Pfg.

Gewinnung von weissem Sandzucker aus Nachprodukten der Füllmassen bespricht J. Hanus[1]) mit Rücksicht auf Fabriken, welche ohne Knochenkohle arbeiten. Bekanntlich wird bei der Rohzuckerarbeit bei dem Ausschleudern der ersten Füllmasse der sämmtliche auskrystallisirte Zucker mit einem Theile Grünsyrup, welcher den Krystallen anhaftet, gewonnen. In den weissen Sandzucker gewinnenden Fabriken gibt es nur zwei Produkte, welche die Fabrik verlassen: weisser Sandzucker und Melasse. Das Ausdecken des Zuckers mittels Dampfstromes wird in den Centrifugen selbst vorgenommen, nachdem der Grünsyrup durch das Schleudern zum allergrössten Theile entfernt wurde. Die Menge des gewonnenen weissen Sandzuckers ist um den aufgelösten Zuckerantheil geringer und der ablaufende Grünsyrup um

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 360.

eben diesen Antheil zuckerreicher. Nachdem die Menge des gewonnenen weissen Sandzuckers 45 bis 55 Proc. von der Füllmasse beträgt, so ergibt sich daraus, welche Menge Zucker durch den Dampf, bezw. das condensirte Wasser aufgelöst wird. Der beim Ausdämpfen der I. Füllmasse abfliessende Syrup wird „Kler" genannt. Derselbe ist als eine Lösung von reinem Zucker in Grünsyrup anzusehen; der Kler enthält aber auch jenen Antheil Grünsyrup, welcher an der inneren Wand der Centrifuge hängen geblieben ist und bei dem Eintritt des Dampfes nicht mehr Zeit hatte, abzufliessen. Die Menge des Kler hängt von der Zeitdauer ab, während welcher man genöthigt war, Dampf einzulassen, um vollkommen weissen Zucker zu erhalten; der Zeitpunkt zum Abstellen des Dampfes wird an der Farbe des abfliessenden Klers erkannt, welcher anfänglich die dunkle Farbe des Grünsyrups besitzt, zum Schlusse jedoch schwach gelb ist. Lichte gleichgekörnte Füllmassen brauchen weniger Zeit als dunkle; besonders schlecht lassen sich ausdecken solche Füllmassen, welche neben wohlentwickelten Zuckerkrystallen feines Krystallmehl enthalten. Die Dauer des Ausdeckens schwankt deshalb bedeutend und beträgt 5 bis 20 Minuten, eine gute Füllmasse von mittlerer Güte braucht 6 bis 8 Minuten. — Bei Verwendung von directem Dampf genügt es, wenn das Dampfrohr an der Mündung einen Durchmesser von 5 bis 8 Millim. besitzt, bei Dampf von niedrigerer Spannung muss derselbe entsprechend grösser sein. Die Menge des beim Ausdämpfen entstandenen Klers ist abhängig von der Qualität der Füllmasse, bezw. ihrem Quotienten und dem Grade der Eindickung, ferner von der Grösse und Gleichmässigkeit des Kornes und der Färbung des Muttersyrupes, endlich von dem Umstande, wie stark der Zucker vor dem Dämpfen durch das Schleudern von Grünsyrup befreit und ausgetrocknet worden ist. Kler und Grünsyrup werden in getrennten Rinnen aufgefangen und in die Sammelbehälter geleitet. Der Sammelbehälter für Kler dient gleichzeitig als Messgefäss, derselbe ist zu diesem Zwecke mit einem Schwimmer und einer Scale versehen. Sobald der Behälter bis zu einem bestimmten Theilstrich gefüllt ist, wird derselbe mittels einer Pumpe entleert und der Kler in Saturationssaft (z. B. von der 2. Saturation) eingelassen. Die Menge des von dem Grünsyrup abgetrennten und in den Fabriksaft eingeführten Klers wird von der Dunkelfärbung der im weiteren Betriebe gewonnenen Füllmassen bedingt. Es dient als Regel, möglichst viel Kler von dem Grünsyrup abzutrennen. Das Trennen des Klers von dem 2. Syrup geschieht in der Weise, dass der aus der Schleuder abfliessende Grünsyrup oder Kler mittels geeignet angebrachten Rinnen entweder in die Syrup- oder Klerrinne geleitet wird. Nach Eintritt des Dampfes in die Schleuder wird die Zuleitungsrinne, durch welche bisher der Grünsyrup in die Grünsyruprinne abfloss, entweder sofort oder erst nach einiger Zeit auf die Klerrinne umgestellt. Von dieser Zeitdauer hängt sowohl die Menge des abgeflossenen Klers, als auch seine Farbe und sein Reinheitsquotient ab. Die Menge des Klers schwankt zwischen 8 bis 22 Proc. von der verarbeiteten Füllmasse. Das Beste ist allerdings, wenn sämmtlicher

Kler und zwar von dem Augenblicke des Dampfeintrittes in die Schleuder für sich aufgefangen wird, seine Menge wird in diesem Falle abhängen von der Dauer des Ausdeckens. In Folge der Absonderung des Klers von dem Grünsyrup gewinnt man aus der ersten Füllmasse: 1. weissen Zucker, 2. Kler, welcher in die Betriebssäfte zurückgeleitet wird, 3. Grünsyrup, welcher im Vacuum zu zweiter Füllmasse eingekocht wird. — Bei der älteren Arbeit wurde der Kler gar nicht getrennt, sondern es wurde der sämmtliche Schleudersyrup auf zweite Füllmasse eingekocht. Später wurde die Trennung nur theilweise ausgeführt, sodass in die Betriebssäfte ein wenig gefärbter Kler von hoher Reinheit gelangte. Die Folge war, dass man sehr zuckerreiche zweite Füllmassen bekam, welche 40 bis 50 Proc. gelben Rohzucker ergaben. Ausserdem war aber auch der abgeschleuderte Syrup so zuckerreich, dass derselbe zu dritter Füllmasse eingekocht werden konnte und man aus derselben bis 30 Proc. III. Produkt erhielt. Erst der hiervon ablaufende Syrup konnte als Melasse gelten. — Durchschnittliche Zusammenstellung der II. Füllmasse: 89,74 Bg., 67,66 Pol., 75,4 Quot., 8,27 Asche. Ausbringbarkeit des Syrupes aus der Asche bestimmt = 67,66 — 41,35 = 26,31 Proc., d. h. man würde 26,31 Proc. Weisszucker gewinnen gegenüber 31,6 Proc. mittels Allegationsrechnung, welche Zahl der Wirklichkeit näher kommt, wenn bei der Verarbeitung der Füllmasse III. Prod. die abfallende Melasse mit dem Quotient 62 angenommen wird. — Aber auch bei der Verarbeitung der Nachprodukten-Füllmassen des 2. und 3. Wurfes mittels Centrifugen können wir zwei Zeitperioden unterscheiden: In der älteren Periode wurden die Nachprodukten-Füllmassen gewöhnlich mit der beim Ausschleudern derselben abgeflossenen Melasse gemaischt; dies geschah behufs leichterer Verarbeitung und um bessere Nachprodukte zu erhalten. Oft wurde die Melasse vor dem Einmaischen etwas angewärmt. Wenn man erwägt, dass es üblich war, die Schleudern nach jedesmaliger Entleerung auszudämpfen und daher die abgeflossene Melasse durch das Condenswasser verdünnt wurde, so ist klar, dass die Vortheile dieser Arbeit theuer erkauft wurden durch die Verluste an Zucker, welcher in der verdünnten und angewärmten Melasse in Lösung ging. Der derart gewonnene Rohzucker, II. Produkt, hatte die Zusammensetzung: 97,98 Trockensubstanz, 94,1 Pol. und 96,04 Quot. — Als man jedwede Verdünnung der Füllmasse zu vermeiden suchte, da man erkannt hatte, dass man normal auskrystallisirte Füllmassen auch ohne Zugabe von Ablaufsyrnp schleudern könne, sowie dass bei besonders gut auskrystallisirten Füllmassen ein zeitweiliges Ausdämpfen der Centrifuge nach mehreren Füllungen genüge, konnte allerdings die Qualität der gewonnenen Rohzucker nicht mehr jene der früheren Arbeit erreichen. Ein derartiger Zucker, II. Produkt, in dieser Weise aus derselben Füllmasse wie oben gewonnen hatte: 97,06 Trockensubstanz, 91,5 Pol., 94,27 Quot. Das Allegationsrendement des Zuckers I. ist:

$$R_I = \frac{9604 - 62}{100 - 62} \cdot 97{,}98 = 87{,}7 \text{ Proc.},$$

jenes des Zuckers II. in derselben Weise berechnet: $R_{II}$ = 82,4 Proc. Wir ersehen, dass Zucker I. bedeutend besser ist, dafür wird aber die Menge des Zuckers II. bedeutend grösser sein, weil der Quotient der im ersten Falle ablaufenden Melasse immer höher sein wird, als bei der zweiten Arbeitsweise. Ein weiterer Grund, warum die Quotienten der ablaufenden Melassen früher höher waren, war das häufige Ausdämpfen der Centrifugen, wobei der durch Auflösung des an den Centrifugensieben anhaftenden Zuckers entstandene dünne Syrup, die sogen. Proparka, nicht getrennt aufgefangen, sondern in die Ablaufmelassen geleitet wurde. Gegenwärtig wird diese Proparka von der Melasse getrennt und für sich verarbeitet. Unter diesen ungünstigen Umständen der älteren Arbeitsweise erreichten die Quotienten der dritten Füllmassen oft bis 68,2 Proc. und lieferten nach längerer Krystallisationsdauer (gewöhnlich von drei Monaten) 18 bis 25 Proc. und noch mehr Rohzucker III. Produkt, die Ablaufmelassen, welche nicht mehr eingekocht wurden, hatten einen Quotient von 62 bis 63. In der späteren Zeit, als der Klerabzug ein grösserer war und die Trennung der Proparka eingeführt wurde, war die Zusammensetzung einer dritten Füllmasse beispielsweise folgende: 88,83 Bg., 57,2 Polar., 31,63 Nichtzucker, 64,39 Quot. Aus dieser Zusammensetzung ist ersichtlich, dass, wenn wir für die normale Melasse einen Quotienten von 62 bis 63 gelten lassen, nur mehr ein kleiner Schritt übrig blieb zu dem Stadium, wo der dritte Ablaufsyrup aufhörte zum weiteren Einkochen geeignet zu sein. Es wurde jedoch durch Verarbeitung der obigen dritten Füllmasse eine weit mehr erschöpfte Melasse und zwar bis zu einem Quotienten von 59,3 gewonnen, das Quotientrendement entsprach daher noch immer 11 Proc. Weisszucker. Durch einen noch grösseren Klerabzug wird auch die schliessliche Melasse erschöpfter, besonders wenn auch die anderen oberwähnten Umstände bei der Verarbeitung der zweiten und dritten Füllmasse, nämlich das Nichtverdünnen der Füllmassen und die Trennung der Proparka nicht ausser Acht gelassen wurden. — Dies waren die hauptsächlichsten Erfahrungen, auf welchen die gegenwärtige Arbeit, welche eine vollkommene Erschöpfung der Füllmasse im zweiten Stadium gestattet, so dass der von der zweiten Füllmasse ablaufende Syrup als Melasse zum weiteren Einkochen untauglich ist, begründet ist. Diese neuere Arbeitsweise wird bisher nur in wenigen Zuckerfabriken befolgt. Folgende Angaben sind aus einer dieser Zuckerfabriken: Zusammenstellung der I. Füllmasse: 93,92 Bllg., 85,27 Pol., 90,79 Quot. Daraus wurde 51,18 Proc. weisser Sandzucker von der Polarisation nahezu 100 gewonnen. Ferner ergab sich 15,28 Proc. Kler von 67,86 Bllg., 59,62 Pol. und 87,85 Quot. Dieser Kler wurde in den Betrieb zurückgeführt (in die II. Saturation). Nur aus dem Kler wurde gewonnen $15,28 \times (67,86 : 93,92) \times 51,18 = 5,65$ Proc. Weisszucker. In dieser Gleichung bedeutet $(67,86 : 93,92) = 0,7225$ die Menge der aus 1 Th. Kler gewonnenen Füllmasse und $15,28 \times 0,7225 = 11,04$ die aus dem obigen Klerabzug gewonnene Füllmasse. Wir erhalten daher im Ganzen aus der Füllmasse beim ersten Ausschleudern

51,18 + 5,65 = 56,83 Proc. weissen Sand und 36,7 eingekochte zweite Füllmasse von der durchschnittlichen Zusammensetzung 90,43 Bllg., 66,6 Pol., 73,64 Quot. Der Zuckerverlust beträgt hierbei aus 100 Th. erster Füllmasse 0,6 Proc. — Aus 100 Th. zweiter Füllmasse werden im Durchschnitt erhalten 34,4 Proc. Rohzucker II. Prod. von der Zusammensetzung 97,95 Bllg., 91,55 Pol., 93,46 Quot. und eine Melasse von dem Quot. 59,2. Der theoretische Quotient wäre in diesem Falle 61,8, wobei jedoch auf den Zuckerverlust in den Schleudern keine Rücksicht genommen ist. Ein Einkochen dieser Melasse hätte keinen Zweck und wird dieselbe als solche verkauft. Der Vortheil dieser Arbeitsweise liegt darin, dass nur zwei Zucker-Produkte gewonnen werden, doch erfordert dieselbe eine gründliche Aufsicht. Schon der Vergleich der Quotiente der Melassen aus beiden Arbeitsweisen (59,2 und 62 bis 63) muss zu der Einsicht führen, dass durch die „Arbeit auf 2 Produkte“ die schliessliche Ausbeute an weissem Sandzucker erheblich grösser sein muss. Wenn 100 Th. des gewonnenen Rohzuckers 93,46 — 63 : 100 — 63 . 97,95 = 80,6 Proc. weissen Zuckers gibt und erschöpfen wir denselben bis zu dem Quotienten von 63 (weil der Quotient der schliesslichen Lompenmelasse gewöhnlich etwas höher ist als jener der Saftmelasse), so beträgt unter der Annahme, dass in der Praxis wenigstens 78 Proc. Weisszucker gewonnen werden, die Ausbeute an Weisszucker aus dem Rohzucker (II. Produkt) auf 100 Th. Füllmasse noch 36,7 × 34,4 × 78 : 10000 = 9,85 Proc., so dass im Ganzen bei der Verarbeitung der Füllmasse I. Prod. 56,83 + 9,85 = 66,68 Proc. weissen Sandzucker gewonnen werden. Diese Angaben gelten allerdings nur angesichts der schliesslichen Erschöpfung der Melasse bis zum angeführten Quotienten von 59,2, diese Erschöpfung kann jedoch, wie die Praxis lehrt, bis zum Quotienten von 53 bis 52 gehen. — Der uneingekochte Grünsyrup, wenn derselbe nicht mit Wasser oder Dampf verdünnt ist, pflegt eine Dichte von 84 Bllg. zu haben. Das Einkochen geschieht gewöhnlich in einem kleinen Vacuumapparat, dem sogen. Syrup- oder Melassekocher und zwar auf Fadenprobe, wobei das eingekochte Produkt etwa 90° Brix Dichte hat. Auf eine höhere Dichte einzukochen ist nur dann räthlich, wenn die Produkte zuckerreicher sind (z. B. bei der Aussicht auf eine Ausbeute von 35 bis 40 Proc. Rohzucker); schlechtere Füllmassen dichter eingekocht, würden bei der Verarbeitung Schwierigkeiten bieten. Als Syrupkocher wird nach der Betriebszeit gewöhnlich eines der grösseren Vacuums verwendet, welches zum Einkochen der Füllmasse I. Produkt gedient hat. Es wird zum Theile mit Maschinenrückdampf, zum Theile mit directem Dampf geheizt. Während der Betriebszeit dient als Syrupkocher ein kleines Vacuum mit senkrechten Rohren; es wird mit Dampf aus dem ersten Verdampfkörper geheizt, während das Condenswasser zum Automaten des zweiten Körpers abgeleitet wird. Die eingekochte Füllmasse wird aus dem Syrupkocher mittels einer eisernen Rinne in die Krystallisationsbehälter abgelassen, welche in einem besonderen Raume oder unter dem Fussboden des Centrifugenraumes aufgestellt sind. Die Krystalli-

sation ist abhängig von der Grösse, besonders von der Höhe der Krystallisationsbehälter, von der Temperatur und Dichte der eingekochten Füllmassen, von ihrer Qualität besonders bezüglich des Quotienten, von der Art der Abkühlung, ob dasselbe rasch oder langsam vor sich geht, endlich von der Zeitdauer, während welcher dieselben der Ruhe überlassen werden. Von allen diesen Umständen ist auch die Ausbeute und die leichte Verarbeitung derselben abhängig.

**Zuckerraffinerie.** Fabrikmässige Raffination des Zuckers von Fr. Soxhlet (D.R.P. Nr. 70 987). Nach dem bisherigen Raffinirverfahren wird der gewaschene (affinirte) Rohzucker bei Siedetemperatur geschmolzen, die Zuckerlösung in der Regel durch Kalkzusatz alkalisch gemacht, mit Klärmitteln versetzt und nach einer Vorfiltration über Knochenkohle heiss filtrirt, um sodann im Vacuum zu einer Füllmasse verkocht zu werden. Vom Beginn des Schmelzens bis zum Einziehen in das Vacuum wird die Zuckerlösung mindestens 12, durchschnittlich 16, vielfach aber 20 Stunden und darüber auf einer Temperatur erhalten, welche fast immer mit 102 bis 103° beginnt und allmählich auf 80°, bestenfalls auf 70° herabgeht. Während so die Zuckerlösung lange heiss erhalten wird, insbesondere während des Vorwaltens einer stärkeren Alkalescenz (beim Schmelzen nach dem Kalkzusatz und in den ersten Stadien der Filtration über Knochenkohle) werden braun gefärbte klebrige Umwandlungsprodukte gebildet, was nicht nur directe Zuckerverluste verursacht, sondern die Ausbeute auch dadurch benachtheiligt, dass diese Umwandlungsprodukte Syrupbildner sind, und dass ihr starkes Anhaften an den Zuckerkrystallen einen grösseren Verbrauch an Deckkläre bedingt. Auf diese lange Heissbehandlung unter zeitweise höherer Alkalescenz und bei reichlichem Luftzutritt folgt die kurze 2- bis $2^1/_2$stündige Erhitzung auf 72 bis 85°, bei dem Minimum der Alkalescenz und der geringsten Lufteinführung während des Verkochens zur Füllmasse im Vacuum. Die unvermeidbare Heissbehandlung während des Verkochens betheiligt sich zum allergeringsten, die Heissbehandlung vor dem Verkochen zum allergrössten Theil an der Bildung schädlicher Zersetzungsprodukte. Der starke Verbrauch an Knochenkohle ist hauptsächlich durch die Farbstoffbildung während der langen Erhitzung vor dem Verkochen bedingt, und letztere ist wieder hauptsächlich durch die Knochenkohlefiltration veranlasst. Das vorliegende Verfahren hat den Zweck, die Bildung brauner Zersetzungsprodukte auf das unvermeidbare geringste Maass zu reduciren, indem es die Heissbehandlung der Zuckerlösung auf die unvermeidbare kurze Erhitzung während des Kochens beschränkt, und es hat weiter den Zweck, den Verbrauch an Knochenkohle auf solche Zuckerlösungen zu beschränken, in welchen sich die während des wiederholten Kochens gebildeten oder die noch aus dem Rohzucker stammenden rothbraunen Zersetzungsprodukte in einer das Auskrystallisiren farbloser Zuckerkrystalle störenden Weise angehäuft haben. — Der zu raffinirende Zucker wird unter Benutzung eines Rührwerkes in kaltem Wasser gelöst. Die kalt bereitete, nahezu gesättigte Lösung (von 60 bis 63° Brix), welche bei der

Verarbeitung gewaschener (affinirter) normaler Rüben-Rohzucker eine eben nachweisbare Alkalinität besitzt, wird ohne Kalkzusatz und ohne jeden Zusatz löslicher Stoffe oder sogenannter chemischer Klärmittel durch einen mechanischen Filtrationsprocess in kaltem Zustande von trübenden Bestandtheilen befreit. Bei der Verarbeitung saurer Zucker wird vor der Filtration die für das Verkochen erforderliche minimale Alkalinität durch Kalkzusatz bewirkt. Die filtrirte Kläre wird bis zum Einziehen in die Vacuumpfanne kalt erhalten und kalt nachgezogen. Bezüglich der Filtration der kalten Zuckerlösung mittels Filterpressen, Taschenfilter u. s. w. gilt Folgendes: Eine kalte Zuckerlösung filtrirt selbstverständlich viel langsamer als eine heisse, man braucht für erstere, um den gleichen Erfolg zu erhalten, mindestens die fünffache Filterfläche als für letztere. Wiewohl es gelingt, bei Anwendung bekannter Filtrations-Vorrichtungen mittels dichter Filtertücher und langsamer Filtration Filtrate zu erzielen, welche bis auf eine minimale Opalescenz frei von Trübungen sind, so ist es doch für die Fabrikation feinster Produkte „klarer“ Brode, namentlich Brode mit ganz klaren Spitzen erwünscht, absolut klare „feurige“ Filtrate zu erhalten; dies ist aber auch deshalb vortheilhaft, weil solche Filtrate mikrobenfrei sind und sich deshalb bei Concentrationen über 60 Proc. unter Temperaturen unter 30° mindestens eine Woche lang absolut invertzuckerfrei halten. Solche mikrobenfreie Filtrate erhält man, wenn man als Filterschicht Presskuchen benutzt, welche in den Kammern einer Filterpresse durch Filtration einer Aufschlämmung von 1 Th. rohem oder calcinirtem Kieselguhr oder sehr fein gemahlenem Bimstein oder fein gemahlenem oder gewaschenem Steinkohlenkoks mit 2 bis 3 Th. Holzschleifmehl gebildet wurden. Man schlämmt zu diesem Zwecke so viel von den genannten feinpulverigen indifferenten Stoffen und von Holzschleifmehl (Sägespäne auf einem Mahlgang sehr fein vermahlen) in der 25- bis 50-fachen Menge Wasser oder Zuckerlösung auf, als zur Füllung der Kammern nothwendig ist, füllt die Filterpresse möglichst langsam, um durchaus homogene Kuchen zu erhalten, und filtrirt, nachdem sich feste Kuchen gebildet haben, die Zuckerlösung bis zu einem Druck von 5 bis 6 Atm. ansteigend. Bei der Verarbeitung von affinirtem Rohzucker werden in der Regel 0,045 Proc. Holzschleifmehl und 0,15 Proc. Kieselguhr oder eine ähnliche Menge gleichwirkender pulveriger Körper verbraucht, wobei die Pressen 8 bis 18 Stunden klar laufen. Für eine Verarbeitung von 100 Tonnen Rohzucker in 24 Stunden sind je nach Güte des Zuckers im Ganzen 120 bis 150 Quadratm. Filterfläche erforderlich. Solche „feurige“ und mikrobenfreie Filtrate erhält man auch, wenn man die Zuckerlösung durch eine feine Lamelle von Kieselguhr filtrirt, welche einem locker gewebten Filtertuch einer Filterpresse aufgelagert ist und dadurch erhalten wird, dass man eine Aufschlämmung von fein geschlämmtem Kieselguhr in Wasser oder in bereits filtrirter Zuckerlösung vor Beginn der eigentlichen Filtration durch die Filterpresse filtrirt; oder indem man als Filterschicht Presskuchen benutzt, welche in den Kammern einer Filterpresse aus geschlämmtem Kieselguhr und Holzschleifmehl gebildet

wurden. Im ersteren Falle suspendirt man für 1 Quadratm. Filterfläche 50 bis 100 Grm. feingeschlämmten Kieselguhr in so viel Wasser oder Zuckerlösung, als zur Beschickung der Filterpresse erforderlich ist, filtrirt unter Rückleitung des Filtrats bis zum Klarlaufen und filtrirt dann die Zuckerlösung (bei Anwendung von Wasser nach Abdrücken des letzteren) unter einem Druck von 4 bis 5 Atm. unter thunlichster Vermeidung eines stossweisen Eintritts der Flüssigkeit. In der Regel muss nach $2^1/_2$ bis 3stündigem Filtriren die Filterschicht erneuert werden. — Für eine Verarbeitung von 100 Tonnen Rohzucker in 24 Stunden müssen 75 Quadratm. Filterflächen beständig klar laufen; es sind also mit Rücksicht auf das Auswechseln und auf manche schwer filtrirende Zuckerlösungen zweimal 75 Quadratm. empfehlenswerth. Bei einer einmaligen Verwendung des Kieselguhrs werden 0,04 bis 0,1 Proc. vom verarbeiteten Zucker verbraucht. — Der gebrauchte Kieselguhr lässt sich durch Schlämmen reinigen und wiederholt verwenden. Nach der zweiten Arbeitsweise verwendet man auf Zucker gerechnet 0,5 Proc. Holzschleifmehl (trocken fein gemahlenes Holz, welches man vorher mit heissem Wasser wiederholt gewaschen hat) und 0,25 Proc. Kieselguhr, suspendirt beides in etwa der 25fachen Menge Zuckerlösung, füllt die Presse bis zur Kuchenbildung und filtrirt dann weiter bei einem Druck von 4 bis 5 Atm. Bezüglich der Filterfläche gilt das oben Gesagte. Die gebrauchte Filtermasse lässt sich durch Auskochen und Absitzenlassen rascher und mit geringeren Verlusten reinigen, als Kieselguhr allein, deshalb ist der Verbrauch an Filtermaterial hier eher geringer und die Wiederbenutzung vereinfacht[1]).

Das Steffen'sche Waschverfahren beschreibt C. Mittelstädt[2]) anscheinend so, wie es in der Raffinerie in Hameln ausgeführt wird. Da die Zucker ohne jede weitere Aufbereitung als solche zur Verarbeitung gelangen, so bedingt das Verfahren zunächst die Auswahl geeigneter Rohzucker. Es lassen sich mit Vortheil nur gut krystallisirte Zucker von gleichmässigem festen Korn verwenden. Schmierige Zucker und solche, die aus einem Gemenge grober und feiner Krystalle bestehen, halten die Arbeit in so bedenklicher Weise auf, dass die Produktionskosten zu hoch kommen. Das Rendement der Rohzucker ist für die Ausführung der Deckarbeit selbst ohne Einfluss. Die Decksyrupe nehmen aus Zuckern mit hohem Gehalt an Salz und organischen Nichtzuckern eben nur mehr auf, als aus solchen mit niedrigem Nichtzuckergehalt und damit begründeter höherer Ausbringbarkeit. Sie sind in Folge dessen bei

---

1) Patentansprüche. 1. Neuerung in der fabrikmässigen Raffination des Zuckers, darin bestehend, dass der zu raffinirende Zucker in kaltem Wasser gelöst, dass die Zuckerlösung kalt filtrirt und bis zum Einziehen in die Vacuumpfanne kalt erhalten wird. 2. Zur Ausführung der in Anspruch 1. gekennzeichneten Filtration kalter Zuckerlösungen Filterpresskuchen, welche durch Aufschlämmen von Holzschleifmehl, gemischt mit feinpulverigen indifferenten Stoffen, wie Kieselguhr, Bimstein- oder gewaschenem Kokspulver in den Kammern einer Filterpresse gebildet werden.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 371.

hoch rendirenden Zuckern länger benutzbar. Ein zweiter Factor, dem allgemein noch viel zu wenig Beachtung geschenkt wird, ist die Temperatur des Zuckers. Dieselbe sollte nie unter 20° heruntergehen, indem die Waschflüssigkeiten sich auf kalten Zuckern in unberechenbarer Weise zusammenziehen und, da sie überdies völlig gesättigte Zuckerlösungen sind, bei niederer Temperatur auf der Zuckermasse feine Krystalle in grosser Menge ausscheiden, wodurch harte, undurchlässige Schichten gebildet werden, welche eine regelrechte Arbeit unmöglich machen. Im Winter, wo die Zucker meistens mit einer unter 0° liegenden Temperatur in die Fabrik gelangen, entstehen hierdurch häufig Schwierigkeiten. Die geeigneten Zucker werden in das über dem Wannenboden liegende Stockwerk gebracht und durch grosse Trichter in die Wannen geschüttet, auf welchen das Ausdecken erfolgt. Die Wannen sind oben offene, länglich runde, 9 Sack Rohzucker aufnehmende, mit einem Siebboden versehene Nutschgefässe. Der Siebboden wird aus einer auf Bolzen ruhenden grob gelochten Eisenplatte gebildet, welche mit einem feingelochten Centrifugensieb bedeckt ist. Die Bolzen sind dem mässig gewölbten und in der Mitte der ganzen Länge nach rinnenförmig vertieften Wannenboden angegossen. Der durch Sieb- und Wannenboden begrenzte Zwischenraum dient als Sammelraum für die Waschflüssigkeiten. Letztere fliessen, nachdem sie die Zuckermasse passirt haben, durch die erwähnte rinnenförmige Vertiefung in die gemeinsame, mit den Sammelräumen communicirende Rohrleitung. Die Verbindung wird durch einen mit Stopfbüchse gedichteten und mit Ventil versehenen Hohlzapfen gebildet, welcher der Wanne zugleich als Lagerzapfen dient. Jede Wanne ist mittels Zahnrad und Triebstange um ihre Achse drehbar, so dass ihr Inhalt leicht in darunter gestellte Kippwagen entleert werden kann. 24 bis 26 Wannen sind durch eine gemeinsame Rohrleitung zu einem zusammenhängenden System, einer Batterie verbunden. Durch Oeffnen und Schliessen des Ventils kann die einzelne Wanne an dieselbe angeschlossen oder abgesperrt werden. Jede Batterie besitzt eine Saug- oder Druckpumpe, welche die unter den Siebböden der Wannen angesammelten Decksyrupe ansaugt und durch ein Standrohr wieder nach den Zellenapparaten befördert. Zur Erleichterung der Nutscharbeit steht die Rohrleitung einer jeden Batterie mit einer kleinen Luftpumpe in Verbindung. — Die für die Deckarbeit erforderlichen Syrupe befinden sich in dem sogenannten Zellenapparat. Derselbe ist ein offener, grosser kreisrunder Behälter, welcher durch radial gestellte Scheidewände in so viel Abtheilungen (Zellen) getheilt ist, als Decken angewendet werden sollen. Während Steffen früher 27 Decken für ausreichend hielt, hat er in neueren Anlagen 37 Zellen zur Aufnahme von Decksyrupen erforderlich erachtet. Eine weitere Zelle steht mit einem Warmwasserkasten, eine mit den Deckklärbehältern in Verbindung. In Manneshöhe ist um den ganzen Apparat herum ein etwa 40 Centim. breiter Kranz angebracht, der als Trittbrett dient und ein bequemes Besichtigen der Zellen gestattet. Die Grösse der Zellen richtet sich nach der Grösse der Batterien und derjenigen der Wannen. Bei einer

Wannenfüllung von 9 Sack Rohzucker und 24 zu einer Batterie vereinigten Nutschen fassen dieselben 1200 Liter. Jede Zelle besitzt ein am Umfang des Bodens der Apparate angebrachtes Ventil, durch welches ihr Inhalt abgelassen werden kann. Zu diesem Zwecke läuft rings um den Zellenapparat, dicht unter den Ventilöffnungen, eine halbrunde offene Rinne mit mässigem Gefälle, welche schliesslich in eine Rohrleitung endet, die den Syrup nach der unmittelbar über den Wannen aufgehängten Vertheilungsrinne leitet. Letztere ist oben offen, von trapezoidalem Querschnitt und wird durch bis zur Hälfte der Rinnenhöhe reichende Scheidewände in 24 oder 26 Fächer getheilt, je nachdem die Batterie aus 24 oder 26 Wannen besteht. Der Inhalt einer Zelle reicht genau zur Füllung der Rinne bis zur Höhe der Scheidewände aus. Jedes Fach ist mit einem durch einen Hahn verschliessbaren Ablaufrohr versehen, das über der dazu gehörigen Wanne ausmündet, sodass, nachdem die Rinne bei geschlossenen Hähnen mit dem Inhalt einer Zelle gefüllt wurde, durch Oeffnen der Hähne auf sämmtliche Wannen der Batterie ein gleiches Maass (etwa 50 Liter) der betreffenden Flüssigkeit ausströmt. Wannen, Zellenapparate und Rinnen sind aus starken Eisenblechen hergestellt. — Die praktische Ausführung der Deckarbeit besteht nun darin, dass der Syrup der ersten Zelle in die Vertheilungsrinne und aus dieser auf den in den Wannen aufgeschütteten, oberflächlich mittels Streichbrett geglätteten Rohzucker gelangt. Durch die Wirkung der Saugpumpe entsteht in dem Rohrsystem und den Sammelräumen der Batterie eine Druckverminderung, in Folge deren die atmosphärische Luft auf die Wannenoberfläche drückt und so den Fluss des Syrups beschleunigt. Der Syrup dringt zwischen die Krystalle des Rohzuckers, indem er zu gleicher Zeit den dieselben umgebenden Syrup, welcher die Salze und organischen Verunreinigungen des Rohzuckers enthält, verdrängt. Ist die Waschflüssigkeit auf allen Wannen der Batterie gleichförmig von dem Zucker aufgenommen, so lässt man in gleicher Weise den Inhalt der zweiten, dritten und weiteren Zellen folgen, indem man vor dem Auflassen einer jeden Decke das völlige Eindringen der vorhergegangenen abwartet. Die hierdurch entstehenden Pausen benutzt man zur Neufüllung der Vertheilungsrinne. Jeder Syrup verdrängt nun seinerseits den der vorhergehenden Zellen und da die nachfolgende Zuckerlösung stets einen höheren Quotienten und damit eine höhere Reinheit besitzt als die vorhergegangene, so wird naturgemäss auch der Zucker reiner, bis schliesslich die aus der Klärezelle aufgelassene Vordecke oder Deckkläre auch die letzten Antheile von Nichtzucker hinwegnimmt und der Zucker rein weiss erscheint. Die Waschflüssigkeiten müssen sich auf sämmtlichen Wannen der Batterie mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegen, so dass beispielsweise der Syrup der ersten Zelle zu derselben Zeit im Sammelraum aller die Batterie bildenden Wannen anlangt und im Rohrsystem vereinigt wird. Man erreicht dies dadurch, dass an denjenigen Wannen, in welchen die Decken von der Zuckermasse in kürzerer Zeit aufgenommen werden, die Ventile so lange geschlossen werden, bis alle anderen nachgefolgt sind. Die Ueberwindung dieser mechanischen

Schwierigkeit ist eine der wichtigsten Aufgaben, welche das Verfahren stellt und erfordert die grösste Aufmerksamkeit seitens der Beamten, da bei Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln der Hauptzweck des Verfahrens, nämlich das Getrennthalten der Waschflüssigkeit nach spec. Gewicht und Quotient vereitelt wird und ein Vermischen der Zellensyrupe unausbleiblich ist. Bei gut durchgeführter Arbeit werden die Decken dagegen in derselben Reihenfolge, in welcher sie auf den Zucker aufgelassen werden, von der Pumpe der Batterie aufgenommen und nach den Zellenapparaten befördert. Auf diese Weise wird es ermöglicht, dieselben Syrupe so oft zu benutzen, bis der stetig sinkende Reinheitsquotient ihre Verwendbarkeit für Waschzwecke nicht mehr vortheihaft erscheinen lässt. Die Syrupe eines Zellenapparats von 37 Zellen zeigten folgende Zusammensetzung:

| | Brix | Proc. Z. | Quot. | | Brix | Proc. Z. | Quot. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle 1 | 76,2 | 54,6 | 71,6 | Zelle 9 | 74,2 | 56,1 | 75,6 |
| „ 2 | 76,0 | 54,8 | 72,1 | „ 10 | 73,8 | 56,5 | 76,5 |
| „ 3 | 75,7 | 54,9 | 72,5 | „ 15 | 71,6 | 69,2 | 82,6 |
| „ 4 | 75,7 | 55,2 | 72,9 | „ 20 | 70,4 | 61,7 | 87.6 |
| „ 5 | 75,4 | 55,6 | 73,7 | „ 25 | 69,3 | 63,2 | 91,0 |
| „ 6 | 75,0 | 55,6 | 74,1 | „ 30 | 68,4 | 64,9 | 94,9 |
| „ 7 | 74,6 | 56,0 | 75,0 | „ 37 | 67,3 | 66,5 | 98,8 |
| „ 8 | 74,5 | 56,3 | 75,5 | | | | |

Die nicht aufgeführten Glieder hatten eine sich zwischen den gegebenen Grenzwerthen bewegende Zusammensetzung. Mit diesen Syrupen wurden in den 26 Wannen der Batterie 234 Sack Rohzucker gewaschen. Die analytische Untersuchung desselben hatte ergeben: Polar. = 95,6, Wasser = 1,87, Salze = 1,07, Organ. Nichtzucker = 1,46, Rendement = 90,25. Nach der 37. Zelle des Apparats wurden noch drei Vordecken (bereits benutzte Deckkläre) mit dem Quotienten 99,4 und drei Zellen reiner Kläre von 67,7 Brix, 67,4 Proc. Zucker, 99,6 Quotient zum Ausdecken verwendet. Es wurden gewonnen: 432 Centn. raffinirter Waare von 99,8 Proc. Zuckergehalt, was einem Gesammtgewinn von 96,4 Proc. des eingeführten reinen Zuckers entspricht. Die Rendementsausbeute ist bedeutend überschritten, was nicht Wunder nehmen darf, wenn man bedenkt, dass dem in der Centrifuge abgeschleuderten Zucker bedeutende Mengen Kläre anhaften, deren Zuckergehalt den der raffinirten Waare vermehrt. Diese scheinbar ausserordentlich hohen Ausbeuten haben Veranlassung zu den grössten Fehlern in der Rentabilitätsberechnung gegeben. — Nach Beendigung der Deckarbeit wird der Zucker aus den Wannen auf darunter stehende Kippwagen gestürzt, zur Herstellung von Granulated (dem Hauptfabrikat der Steffen'schen Raffinerien) in einer Maische mit Vordecke oder Deckkläre gemaischt, mittels Breikutsche auf Centrifugen gebracht und die in ihm enthaltene Kläre zum grössten Theil abgeschleudert. Dieselbe findet als Vordecke weitere Verwendung. Nach dem Bläuen wird der Zucker durch einen Elevator in die mit Dampf geheizten Trockencylinder (Granulatoren) gehoben, in welchen er getrocknet wird. Aus diesen fällt er auf

Schüttelsiebe, welche den Granulated in verschiedenen Körnungen sichten. — Selbstverständlich kann der ausgedeckte Zucker auch zur Fabrikation von Hutzucker, Würfel und aller anderen Arten raffinirter Waare benutzt werden. Beim Beginn der Arbeit; wo man noch keine Zellensyrupe zur Verfügung hat, wird nur mit Kläre gedeckt, indem die Klärzelle des Zellenapparats aus den Behältern 10 bis 12mal gefüllt und die Deckkläre auf beschriebene Weise über den Zucker geführt wird. Die Veränderung, welche die Kläre dabei erleidet und die Entstehung der Zellensyrupe ist an folgendem, der Praxis entlehnten Beispiel zu ersehen. Bei jeder Charge, wie die Beschickung der Batterien mit frischem Rohmaterial bezeichnet wird, kamen 234 Sack Rohzucker zur Verarbeitung. Die Arbeitstemperatur betrug 20°.

1. Als Waschflüssigkeit dienten 12 Klärzellen von je 1200 Liter Inhalt und nachstehender Zusammensetzung:

67,4 Brix, 67,2 Proc. Zucker, 99,6 Quotient.

Abgepumpt wurden 8 Zellen, 4 Zellen blieben mithin im Zucker. Die Zusammensetzung der Zellen war folgende:

| | Brix | Proc. Z | Quot. | | Brix | Proc. Z. | Quot. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle 1 | 70,0 | 64,5 | 92,1 | Zelle 5 | 68,8 | 66,4 | 96,5 |
| „ 2 | 69,8 | 65,0 | 93,1 | „ 6 | 68,6 | 66,6 | 97,1 |
| „ 3 | 69,2 | 66,1 | 95,5 | „ 7 | 68,4 | 66,9 | 97,8 |
| „ 4 | 68,8 | 66,3 | 96,4 | „ 8 | 68,2 | 67,0 | 98,2 |

Das Beispiel zeigt, wie sich die zuerst auf den Rohzucker gelangenden Kläreantheile stärker mit Nichtzuckerstoffen beladen als die weiteren. Im Allgemeinen gilt für die Zusammensetzung der Zellensyrupe die Regel: In absteigender Reihenfolge fällt der Brixgehalt, während der Zuckergehalt steigt.

2. Zelle 1 bis 8 von der ersten Charge wurden als Waschsyrupe verwendet, hierauf wurden 8 Klärdecken gegeben. Abgepumpt wurden 11 Zellen. Die Syrupe hatten nachstehende Zusammensetzung:

| | Brix | Proc. Z. | Quot. | | Brix | Proc. Z. | Quot. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle 1 | 74,0 | 59,9 | 80,9 | Zelle 7 | 70,7 | 63,8 | 90,2 |
| „ 2 | 73,2 | 60,3 | 82,4 | „ 8 | 68,8 | 65,0 | 94,5 |
| „ 3 | 73,2 | 60,7 | 82,9 | „ 9 | 68,6 | 65,2 | 95,0 |
| „ 4 | 72,0 | 62,1 | 86,2 | „ 10 | 68,4 | 65,9 | 96,3 |
| „ 5 | 72,0 | 62,4 | 86,7 | „ 11 | 68,2 | 66,0 | 96,8 |
| „ 6 | 71,8 | 62,4 | 86,9 | | | | |

3. Als Decksyrupe wurden Zelle 1 bis 11 von der zweiten Charge und 8 Klärzellen bez. Vordecke verwendet. Abgepumpt wurden 14 Zellen.

| | Brix | Proc. Z. | Quot. | | Brix | Proc. Z. | Quot. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle 1 | 74,2 | 57,2 | 77,1 | Zelle 8 | 68,6 | 61,8 | 91,3 |
| „ 2 | 73,6 | 58,2 | 79,1 | „ 9 | 68,6 | 64,2 | 93,6 |
| „ 3 | 73,4 | 58,8 | 80,1 | „ 10 | 67,6 | 64,6 | 95,6 |
| „ 4 | 72,2 | 59,4 | 82,3 | „ 11 | 67,4 | 65,0 | 96,4 |
| „ 5 | 72,0 | 59,8 | 83,0 | „ 12 | 67,8 | 65,6 | 96,8 |
| „ 6 | 71,6 | 61,0 | 85,2 | „ 13 | 67,6 | 66,0 | 97,6 |
| „ 7 | 69,8 | 61,8 | 88,5 | „ 14 | 67,4 | 66,2 | 98,2 |

Während der nächsten Chargen veränderte sich die Zusammensetzung der Zellensyrupe in analoger Weise. Bei Charge 7 waren die Syrupe der ersten Zellen so weit mit Nichtzucker bereichert, dass sie einen Quotienten von 70 aufwiesen. Es konnte also mit Melasseabzug begonnen werden. Zu gleicher Zeit hatten die Syrupe eine Schwere erreicht, welche einen Zusatz von Wasser nöthig machte.

Die Zusammensetzung der Syrupe war:

| | Brix | Proc. Z. | Quot. | | Brix | Proc. Z. | Quot. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle 1 | 76,6 | 54,0 | 70,5 | Zelle 10 | 71,4 | 58,9 | 82,5 |
| „ 2 | 76,2 | 54,0 | 70,8 | „ 15 | 69,4 | 62,4 | 90,0 |
| „ 3 | 75,6 | 54,0 | 71,4 | „ 20 | 68,2 | 65,2 | 95,6 |
| „ 4 | 75,0 | 54,7 | 72,7 | „ 25 | 67,5 | 66,4 | 98,4 |

Für die achte Charge wurde die Ausschaltung von 2400 Litern, d. h. von 2 Zellen Syrup angeordnet.

Zelle 1 bis 3 von dem neuen Apparat (also 3 bis 6 von Charge 7) sollte je 12 Liter
„ 4 „ 6 „ „ 10 „
„ 7 „ 10 „ „ 7 „
„ 11 „ 15 „ „ 4 „
„ 16 „ 20 „ „ 2 „ Wasserzusatz erhalten.

Der Melasseabzug erfolgt, indem an einer von dem Standrohr der Batteriepumpe abzweigenden Rohrleitung ein Hahn geöffnet wird. Der gepumpte Syrup läuft alsdann nach dem 2400 Liter (2 Zellen) haltenden Melasseabzugskasten, welcher in dem über den Zellenapparaten liegenden Stockwerk aufgestellt ist. (Aus dem Melassekasten wird der Syrup in die für einzukochende Nachprodukte bestimmten Sammelreservoirs abgelassen, und auf Nachprodukte verkocht.) Ebendaselbst befindet sich auch das Rührwerk, in welchem die Wasserzusätze gemacht werden und die Mischung des zur Füllung einer Zelle nothwendigen Syrups vorgenommen wird. Dasselbe besteht aus einer kleinen mit Welle und Rührflügeln versehenen Maische, welche zwei Abtheilungen von je 1250 Liter Inhalt hat, sodass, während der eine Kasten gefüllt wird, der Syrup des andern in den Zellenapparat abgelassen werden kann. — Die Waschsyrupe nehmen bei jeder Charge theils durch Aufnahme von Nichtzuckerstoffen, theils durch Verdunstung an Brixgehalt zu und zwar die ersten Zellen stärker als die folgenden. Die Syrupe müssen nun nachstehenden Anforderungen genügen: 1. Ihr Gehalt an gelösten festen Körpern muss derartig bemessen sein, dass sie nicht im Stande sind, Zucker zu lösen. 2. Ihr spec. Gewicht darf gewisse Grenzen nicht überschreiten, da zu schwere Syrupe infolge ihrer Dickflüssigkeit die Zuckerschichten mit sehr geringer Geschwindigkeit durchdringen und die Arbeit in unliebsamer Weise aufhalten. Diese Umstände bedingen eine ununterbrochene chemische Kontrolle, welche in erster Linie auf die Temperatur der Waschflüssigkeiten Rücksicht zu nehmen hat, indem die Löslichkeit des Zuckers mit steigender Temperatur wächst. — Der Wassergehalt, welchen nichtzuckerhaltige Zuckerlösungen haben müssen, um völlig gesättigt zu sein, lässt sich aus dem Zuckergehalt, welcher polarimetrisch am leichtesten zu ermitteln ist, für jede Temperatur berechnen, indem man mit dem entsprechenden Löslichkeitsverhältniss in die Zuckerprocente dividirt. Der Syrup der Zelle 3 von Charge 7, welcher bei Charge 8 die erste Zelle bilden wird (Zelle 1 und 2 werden als Melasse abgezogen) hat z. B. 75,6 Brix und 54,0 Proc. Zucker. Nach obiger Annahme müsste er bei der Arbeitstemperatur von 20° 54 : 2,03 = 26,6 Proc. Wasser enthalten und seine theoretische Schwere oder sein Brixgehalt

müsste 100 — 26,6 = 73,4 Grade betragen, wenn die vorhandenen Nichtzuckerstoffe als völlig indifferent bezeichnet werden. Die Untersuchungen über diese Frage hängen eng zusammen mit denjenigen über die Ursachen der Melassebildung, sind aber in keiner Beziehung so weit gediehen, dass sich daraus sichere Schlüsse ziehen liessen. Nach den in mehrjähriger Praxis gemachten Erfahrungen hat man wenig zu fürchten, wenn die Syrupe der ersten Zellen etwa 2 bis 1,5 Brixgrade höher gehalten werden, als dies ihrem Zuckergehalt nach der Fall sein dürfte. Die viel Nichtzucker haltigen Waschflüssigkeiten sind demnach nur in scheinbar übersättigtem Zustande zu verwenden, wenn Zuckerverluste vermieden werden sollen. Mit steigendem Zuckergehalt ist die Anforderung der Uebersättigung zu vermindern, sodass die zehnte Zelle schon annähernd die theoretische Schwere besitzen darf. Auf empirischem Wege ist nun ermittelt, dass die Zellensyrupe mit einem Quotienten von 70 Einheiten bei jeder Charge um etwa 2 Brixgrade zunehmen, während ihr Zuckergehalt im ungünstigsten Fall derselbe bleibt (gewöhnlich sinkt er) und dass zweitens ein Wasserzusatz von 7 Litern in einem Quantum von 1200 Litern Syrup (dem Inhalt einer Zelle) ein Heruntergehen der Spindlung um 1 Brixgrad hervorruft. Hiernach wird in den ersten Zellen der Charge 8 bei dem angeordneten Wasserzusatz der Brixgehalt um etwa 1,7 Grade, in den folgenden um 1,5, 1, 0,5 und 0,25 Grade erniedrigt. Die Zusammensetzung der Melasse und verdünnten Syrupe gestaltete sich für 8 in folgender Weise:

Melasse 2400 Liter von 77,9 Brix, 54,4 Proc. Zucker, 69,8 Quotient.

| | Brix | Proc. Z. | Quot. | | Brix | Proc. Z. | Quot. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle 1 | 76,2 | 53,2 | 69,8 | Zelle 10 | 72,2 | 59,2 | 82,0 |
| „ 2 | 75,8 | 53,9 | 70,9 | „ 15 | 70,2 | 62,2 | 88,6 |
| „ 3 | 75,4 | 54.6 | 72,4 | „ 20 | 68,2 | 65,2 | 95,6 |
| „ 4 | 75,0 | 55,3 | 73,7 | „ 27 | 67,6 | 66,4 | 98,5 |
| „ 5 | 74,2 | 56,0 | 75,5 | | | | |

Wie man sieht, sind die Syrupe der ersten Zellen auch jetzt noch übersättigt, die Schwere derselben ist aber eine derartige, dass der Gang der Arbeit nicht gestört werden kann. Der Quotient ist wiederum ein solcher, dass für die nächste Charge auch ein Melasseabzug zulässig erscheint. Der Wasserzusatz wird dem vorigen ähnlich sein müssen. — Ueber die Leistungsfähigkeit ist zu bemerken, dass eine Waschperiode (Charge) im Durchschnitt 15 bis 17 Stunden Arbeitszeit in Anspruch nimmt. Mit 80 in 3 Batterien geordneten Wannen lassen sich innerhalb 24 Stunden etwa 15 000 Centner Granulated, sowie der nöthige Klärzucker liefern. Der praktische Werth des Verfahrens wird in sehr verschiedener Weise beurtheilt. Es ist nicht zu bestreiten, dass dasselbe in der Form, welche ihm der Erfinder gegeben hat, Mängel besitzt, die sich in der Hauptsache auf einen Punkt zurückführen lassen, nämlich das Bestreben Steffens, eine Scheidung des Rohmaterials in Melasse und weisse Waare durch eine einzige Operation herbeizuführen. Durch diese Maassregel sollte die Erzeugung von Nachprodukten umgangen werden. Sie ist es aber, die Gelegenheit an Verlusten und mechanischen

Schwierigkeiten mancher Art gegeben hat, ohne auch nur annähernd das gesteckte Ziel zu erreichen. Die Decksyrupe sollen nach Steffen aus dem Kreislauf ausgeschieden werden, wenn ihr Quotient 70 Einheiten hat. Erfahrungsgemäss ist das nur möglich, wenn die Syrupe den Kreislauf sehr oft mitgemacht haben (im ununterbrochenen Betriebe mindestens 20 Mal). Durch die Anhäufung schleimiger, dem Rohzucker entstammender Bestandtheile, werden dieselben trotz der Wasserzusätze schwerflüssig und rufen so Arbeitsstörungen hervor, falls nicht ausserordentlich gut krystallisirte Zucker in Arbeit sind. Die lange Benutzungsdauer hat aber auch schon zu Gährung und Invertzuckerbildungen Veranlassung gegeben, welche einmal hervorgerufen, den Betrieb in bedenklicher Weise gefährden. Schliesslich lassen sich aus einem solchen Syrup mindestens zwei Nachprodukte gewinnen, deren Zuckergehalt bei einer abgeänderten Arbeitsweise sich höchst wahrscheinlich zum grössten Theil als geringere weisse Waare erhalten lassen könnte. Andererseits ist aber nicht zu verkennen, dass die Ausführung des Affinirprocesses in der stabilen, fast unverwüstlichen Wanne gegenüber der Centrifugen-Deckarbeit, welche eine bedeutende Materialabnützung bedingt, einen ganz entschiedenen technischen Fortschritt bedeutet. Fernerhin ist bei keinem andern Deckverfahren eine so rationelle Ausnutzung der Decksyrupe denkbar, als diese die Anwendung des der Steffen'schen Raffinerie eigenthümlichen Zellenapparats und die dadurch gegebene Trennung der Abläufe gestattet. — Die erforderliche mechanische Arbeitskraft beschränkt sich während der ganzen Affinirarbeit auf die Bewegung der Batteriepumpen und ist somit eine sehr geringe, während das Decken auf Centrifugen in dieser Beziehung grosse Ansprüche stellt. Dieses Alles sind Vorzüge, welche dem Steffen'schen Verfahren, wenigstens zum Zwecke der Granulated-Fabrikation, auch in Zukunft Beachtung sichern werden.

Krystallisationsverfahren bei der Raffination des Zuckers nach E. Langen (D. R. P. Nr. 68189). Der gelöste Rohzucker wird in gewöhnlicher Weise nach stattgehabter Filtration auf körnige Füllmasse verkocht und das I. Produkt als Raffinade gewonnen. Der erste Syrup, der sogenannte Grünsyrup, wird auf Faden oder Korn eingedickt, die Masse nach dem Verfahren der Krystallisation in Bewegung unter Einimpfung von Zuckerkrystallen zu erneutem Auskrystallisiren gebracht und alsdann die so erhaltene Masse nach den bekannten Grundsätzen der fractionirten Waschung (Steffen'sche Zuckerwäsche) in weisslichen Krystallbrei und geringwerthigen Syrup zerlegt. Sobald die letzte die Masse durchdringende Waschflüssigkeit thunlichst abgepumpt ist, leitet man Wasser in dünnen, thunlichst gleichmässig über die Oberfläche vertheilten Strahlen auf die Masse. Das Wasser sättigt sich mit Zucker; die entstandene Lösung durchdringt zunächst den Zucker und wirkt als eine nochmalige Decke, sodann löst das weiter zuströmende Wasser den ganzen Inhalt des Waschgefässes auf. Ist diese Zuckerlösung beim Austritt unten aus dem Waschgefässe anfangs noch etwas gefärbt, so wird sie als Kochkläre für das I. Produkt verwendet, während die

später und bis zum völligen Ausschmelzen des Inhaltes des Waschgefässes abgepumpte Lösung zur Bereitung von Deckkläre verwendbar ist. Der vom II. Produkt zuerst abgepumpte geringwerthige Syrup wird neuerdings eingedickt und ebenfalls nach dem Princip der Krystallisation in Bewegung zum Auskrystallisiren gebracht. Die Masse wird dann centrifugirt und der resultirende scharfkörnige gelbliche Kornzucker (III. Produkt) zur Krystall-Einimpfung beim Auskrystallisiren des II. Produktes verwendet. Dieser Zucker II. Produktes geht also zunächst eine Station in der Fabrik zurück, indem er sich mit dem aus dem Grünsyrup des II. Produktes ausscheidenden Zucker (dem eigentlichen III. Produkt) zu einem Krystall vereinigt, und gelangt dann, nachdem die Masse, wie vorstehend beschrieben, der fractionirten Auswaschung unterworfen ist, mit dem Zucker des III. Produktes zusammen als weisse, fast 100 Proc. polarisirende Zuckerlösung in den Kreislauf der Raffinerie zurück.

Zur vollständigen Gewinnung des Zuckers aus den Füllmassen der Zuckerfabriken und Raffinerien leitet man nach Selwig & Lange und S. Heydecke (Oesterr. P. v. 13. April 1893) durch die in einem geeigneten Gefässe enthaltene Füllmasse, welche bis zur Krystallisationsfähigkeit eingedickt sein muss, während dieselbe noch heiss oder warm ist, also am besten sogleich nach dem Einkochen, längere Zeit atmosphärische Luft oder ein indifferentes Gas in möglichst guter Vertheilung, wobei es gleichgiltig ist, ob dasselbe die gewöhnliche oder eine etwas höhere Temperatur besitzt. Wird das Einleiten der Luft in die Füllmasse mehrere Stunden hindurch fortgesetzt, so bildet sich aus derselben eine schaumartige, voluminöse Masse, welche specifisch leichter als Wasser ist. Ueberlässt man diese Masse im Krystallisationskasten sich selbst, so scheidet sich aus derselben nach verhältnissmässig kurzer Zeit der grösste Theil des darin enthaltenen krystallisationsfähigen Zuckers in Krystallen aus. Die Masse wird nun in bekannter Weise mit Syrup eingemaischt und der Zucker durch Abschleudern des Syrups in Schleudern gewonnen. Der gewonnene Zucker zeichnet sich durch einen hohen Zuckergehalt und einen niedrigen Aschengehalt aus.

Zur Herstellung von Zucker in Würfeln, Broden u. dgl. wird nach G. Dedreux (D. R. P. Nr. 70 408) Rohzucker, welcher von anhaftendem Syrup, Farbstoffen und Schmutz befreit ist, oder sog. Krystallzucker in einer Maischmaschine mit Deckkläre oder Wasser gemischt und vorsichtig erwärmt. Diese Mischung wird dann in einem Vacuumapparat zu Füllmasse von der erforderlichen „Strammheit“ (dickbreiigen Consistenz) eingekocht und dann wie üblich in Würfel- oder Brod-Formen abgelassen und weiter verarbeitet.

Zum fortlaufenden Reinigen des Zuckers wird nach L. E. A. Prangey (Oesterr. P. v. 22. Aug. 1892) eine geschmolzene Zuckermasse, welche an einem Ende der Maschine eingeführt wird, nach und nach in derselben fortschreitet und dabei aufeinander folgend zu einer endlosen Tafel gepresst, hierauf gereinigt, geklärt, getrocknet und abgekühlt, so dass man am anderen Ende der Maschine raffinirten Zucker er-

hält, welcher nur noch in Stücke (Würfel) geschnitten zu werden braucht, um vollkommen gebrauchsfähig zu sein. (Vgl. J. 1888. 875.)

**Melasseverarbeitung.** A. Nugues[1]) verwandte eine Klärselmutterlauge mit 67 Proc. Zucker, 32,85 Proc. Zucker und 0,15 Proc. Glykose; die reine Zuckerfüllmasse enthielt: Zucker 300 Grm., Wasser 100 Grm., also 300 — 204 gleich 96 Grm. krystallisirter Zucker verblieben auf dem Filter. Zum Kochen des ersten Produktes mit Chlorkalium wurden 304 Grm. Klärselmutterlauge genommen; diese enthielten: 100 Grm. Wasser und 204 Grm. Zucker, in welchen bei 80° ungefähr 7 Grm. reines trockenes Chlorkalium gelöst wurden. Dann wurden 100 Grm. reiner Zucker zugesetzt. Nachdem sich aller Zucker vollständig gelöst hatte, ergab diese Salz-Kochung ersten Produktes ein Gewicht von

| | |
|---|---|
| Reinem Klärsel . . . . | 304 Grm. |
| Chlorkalium . . . . . | 7 „ |
| Zucker . . . . . . . . | 100 „ |
| | 411 Grm. |

Nach viertägigem Krystallisiren wurde der Zucker vom Syrup durch das Absaugefilter getrennt. Der klare Ablaufsyrup enthielt:

| | | |
|---|---|---|
| Zucker . . . . | 65,40 | bei + 18°. |
| Wasser . . . . | 32,29 | |

Die Kochung enthielt 304 Grm. Zucker. Nach der Analyse des Ablaufsyrups sind in 100 Grm. Wasser 202 Grm. Zucker gelöst. Somit:

| | |
|---|---|
| Gesammtmenge des Zuckers in der Füllmasse . . . | 304 Grm. |
| weniger die Gesammtmenge des Zuckers im Ablaufsyrup | 202 „ |
| Bleiben: krystallisirbarer Zucker (auf dem Filter) . . | 102 Grm. |

Die Füllmasse von reinem Zucker ergab an krystallisirtem Zucker 100 Grm., während die Füllmasse, die 7 Grm. Chlorkalium enthielt, 102 Grm. Zucker auskrystallisiren liess, woraus sich also eine Differenz von 2 Grm. ergibt. Der die Melassebildung verhindernde — oder Krystallisationscoëfficient ist demnach $(2 \times 1) : 7 = 0,280$.

Um die zweiten Produkte zu erhalten, wurde die Hälfte des Wassers, welches die salzhaltige Mutterlauge vom ersten Produkt enthielt, verdampft. Enthielt der Ablaufsyrup des Chlorkalium enthaltenden Produktes

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . . | 100 Grm. |
| Salz . . . . . . . . . | 7 „ |
| Zucker . . . . . . . . | 202 „ |
| | 309 Grm. |

so reducirte sich durch Verdampfung die Masse auf

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . . | 50 Grm. |
| Salz . . . . . . . . . | 7 „ |
| Zucker . . . . . . . . | 202 „ |
| | 259 Grm. |

1) Bullet. assoc. chim. 10 S. 22.

Diese Füllmasse wurde genau wie diejenige des ersten Produktes behandelt. Der Gesammtzucker des Ablaufsyrups dieser Füllmasse zweiten Produktes war 100,60. Dieser Zucker von dem Gesammtzucker des Ablaufsyrups des ersten Produktes abgezogen, bleibt krystallisirter Zucker 101,40 Grm. Hätte die Füllmasse kein Salz enthalten, würde man erhalten haben

| | |
|---|---|
| krystallisirten Zucker . . . . . . . | 100,00 Grm. |
| während der salzhaltige Ablauf . . . | 101,40 „ |
| also eine Differenz von . . . . . . | 1,40 Grm. |

mehr an krystallisirtem Zucker durch das Vorhandensein von 7 Grm. Chlorkalium ergeben hat. Demnach ist der Melassebildung verhindernde oder Krystallisationscoëfficient $(1,40 \times 1) : 7 = 0,200$. Mit Ausnahme des schwefelsauren Kaliums und des milchsauren Calciums, welche mit dem Zucker zu Füllmassen zweiten Produktes krystallisirt waren, haben wir immer bei der Analyse der Ablaufsyrupe vom ersten und zweiten Produkt genau die Menge des hinzugefügten Salzes wiedergefunden. (Vgl. J. 1892. 766.)

| Salz | Syrup I. Prod. Coëfficient | | Syrup II. Prod. Coëfficient | |
|---|---|---|---|---|
| | melasse-bildend | aus-salzend | melasse-bildend | aus-salzend |
| Chlorcalcium . . . . . . . . | — | 7,666 | — | 3,693 |
| Essigsaurer Kalk . . . . . . . | — | 2,244 | — | 1,868 |
| Glucinsaurer Kalk . . . . . . | — | 1,789 | — | 1,466 |
| Milchsaurer Kalk . . . . . . . | — | 1,525 | — | 0,616 |
| Salpetersaurer Kalk . . . . . . | — | 1,349 | — | 1,687 |
| Essigsaures Natron . . . . . . | — | 1,272 | — | 1,264 |
| Glucinsaures „ . . . . . . | — | 1,161 | — | 1,241 |
| Schwefelsaures „ . . . . . . | — | 1,580 | — | 1,580 |
| Milchsaures „ . . . . . . | — | 1,050 | — | 0,726 |
| Glucinsaures Kali . . . . . . | — | 0,941 | — | 1,112 |
| Chlornatrium . . . . . . . . | — | 0,840 | — | 0,513 |
| Milchsaures Kali . . . . . . . | — | 0,733 | — | 0,515 |
| Salpetersaures Natron . . . . . | — | 0,653 | — | 0,624 |
| Schwefelsaures Kali . . . . . . | — | 0,455 | — | 1,040 |
| Essigsaures Kali . . . . . . . | — | 0,410 | — | 0,386 |
| Chlorkalium . . . . . . . . | — | 0,280 | — | 0,200 |
| Salpetersaures Kali . . . . . . | 0,072 | — | — | 0,060 |
| Kohlensaures Natron . . . . . | 0,738 | — | 0,182 | — |
| Kohlensaures Kali . . . . . . | 1,273 | — | 0,861 | — |
| Kaliumhydrat . . . . . . . . | 6,120 | — | 5,666 | — |
| Natriumhydrat . . . . . . . . | 7,404 | — | 8,140 | — |

Baryumsaccharatfüllung. Vermischt man nach H. Zscheye und C. Mann (D. R. P. Nr. 67 904) bestimmte Mengen einer Zuckerlösung mit Chlorbaryum und Alkalilaugen bei Temperaturen von 50 bis 100°, so entsteht neben Chloralkali, welches in Lösung geht, Aetzbaryt,

welcher sich im Entstehungszustande mit Zucker zu unlöslichem Baryumsaccharat verbindet. Das Baryumsaccharat wird durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, ausgewaschen, mit Wasser oder verdünnter Zuckerlösung aufgemaischt und mit Kohlensäure in Baryumcarbonat und Zucker zerlegt. Der von der Zuckerlösung abfiltrirte kohlensaure Baryt wird durch Salzsäure in Chlorbaryum umgewandelt, welches aufs Neue zur Ausfällung des Zuckers in der vorher beschriebenen Weise verwendet wird.

Osmoseapparat von F. Weyr[1]), — K. Hulla[2]), — F. Sazyma[3]), — K. Cerny[4]) und V. K. Dedek[5]).

Melassenverarbeitung nach F. Cunze[6]).

Zur Aufarbeitung der Strontianrückstände empfiehlt M. Hönig[7]) 1. die Umwandlung der Oxyde, Sulfate und Phosphate des Strontiums und Calciums in die Carbonate durch Digeriren der auf's feinste zerkleinerten Rückstände bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurem Ammon unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, 2. die Ueberführung der so gewonnenen Carbonate in die Chloride durch Kochen derselben mit Chlorammonium, wobei eine, den in Lösung gebrachten Chloriden äquivalente Menge an kohlensaurem Ammon entweicht, und 3. die Fällung der gelösten Chloride mittels dem unter 2. gewonnenen kohlensauren Ammon. — Laboratoriumsversuche fielen befriedigend aus.

Den Einfluss des Nichtzuckers auf die Fällbarkeit des Zuckers durch Kalk beim Ausscheidungsverfahren untersucht Th. Koydl[8]). Es ist bekannt, dass sich Melassen nach dem Ausscheidungsverfahren im Allgemeinen mit fallendem Quotienten besser arbeiten, insofern man die Vollständigkeit der Fällung, d. h. die Verluste in den Laugen im Auge hat und von der Beschaffenheit des Saccharates absieht. Der Nichtzucker hat also in seiner Gesammtheit auf die Fällbarkeit des Zuckers durch Kalk unter den Bedingungen des Verfahrens einen ausgesprochenen Einfluss. Da nun insbesondere Osmosewasser, welches gegenüber Melasse einen so hohen Salzquotienten hat, bei der Verarbeitung zuckerarme Laugen liefert, kann man annehmen, dass es in erster Richtung die im Osmosewasser vorherrschenden Salze sind, welche die Fällung in günstiger Weise beeinflussen, und dass es hauptsächlich die in der Melasse verbleibenden Stoffe sein werden, die mit dem entgegengesetzten Einflusse begabt sind. Je nach dem Vorherrschen der einen oder der anderen dieser Stoffe ergeben sich für Melassen nach dem Grade ihrer Verarbeitbarkeit die verschiedensten Qualitäten, die bei der gewöhnlich üblichen Untersuchung der Melasse auf Polarisation, Quotient und

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. *265; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 301, 381 u. 422.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. *269.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. *253.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 227.
5) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 389.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 681; 1894 S. 86.
7) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 931.
8) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 682.

Sulfatasche nicht zum Ausdrucke gelangen. — Umfassende Versuche mit einer Ansatzlauge unter Zusatz von Salzen lieferten u. A. die in folgender Tabelle zusammengestellten Ergebnisse.

| Zugesesetzte Procente Salz | Abgelesene Polarisationsgrade | Alkalität | Volum-Procente Zucker | Vom Zucker der Ansatzlauge gefällt | 1 Procent Salz befördert | verhindert |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | die Fällung von Procent Zucker | |
| Ansatzlauge . . . . | 27,2 | — | 7,18 | — | — | — |
| Ohne Salzzusatz . . . | 5,4 | 1,05 | 1,40 | 80,51 | — | — |
| 14 Proc. Kaliumhydrat | 5,2 | 1,00 | 1,35 | 81,20 | 0,05 | — |
| „ „ carbonat | 22,0 | 2,75 | 5,72 | 20,34 | — | 4,30 |
| „ „ nitrat | 4,6 | 0,95 | 1,20 | 83,29 | 0,20 | — |
| „ „ sulfat | 6,8 | 1,20 | 1,77 | 75,35 | — | 0,37 |
| „ „ acetat | 6,8 | 1,20 | 1,77 | 75,35 | — | 0,37 |
| „ „ tartrat | 7,4 | 2,20 | 1,92 | 73,26 | — | 0,52 |
| „ „ oxalat | 21,4 | 0,65? | 5,56 | 22,57 | — | 4,14 |
| „ Natriumcitrat | 11,8 | 1,70 | 3,07 | 57,25 | — | 1,66 |
| „ Calciumchlorid | 3,6 | 0,80 | 0,94 | 86,91 | 0,46 | — |
| „ Magnesium „ | 4,0 | 0,80 | 1,04 | 85,52 | 0,36 | — |
| „ Ammoniumcarb. . | 15,2 | 2,45 | 3,95 | 44,99 | — | 2,53 |

Die grösste Fällungsverminderung bewirkte Kaliumcarbonat und -oxalat, beides Salze, die beim Behandeln mit Kalk das unlösliche Kalksalz bilden und Kali in Freiheit setzen. Die Verhinderung der Fällung des Kalksaccharates mag auf der Bildung löslichen Kalisaccharates beruhen, der Zucker somit als letzteres in die Laugen gehen. Gewiss reicht man zur Erklärung des bedeutenden Einflusses der beiden Salze mit der Annahme nicht aus, dass, da der, dem zugesetzten Salze äquivalente Theil Kalk gefällt wird, der verbleibende Rest aktiven Kalkes zur Fällung des Zuckers nicht mehr ausreiche. Es wurden bei den Versuchen 70 bis 100 Proc. Kalk (CaO) auf Melasse verwendet; die zugesetzten 14 Proc. $K_2CO_3$ sind aber im Stande, blos 5,67 Proc. Kalk zu fällen. Andererseits ist die zugesetzte Menge Kali mehr als ausreichend, um den gesammten Zucker in der Verbindung $C_{12}H_{21}KO_{11}$ zu binden, denn nach den Aequivalenten sind dazu bei Melasse von 50 Proc. Zucker nur 10,1 Proc. erforderlich. — Da eine Verbindung $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ bekannt ist, unterliegt es keinem Zweifel, dass die analogen Natriumsalze sich bei der Ausscheidung ganz ebenso verhalten, und man darf wohl schliessen, dass auch Kali- und Natronsalze anderer Säuren, die mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden, und Kali oder Natron in Freiheit setzen, auf die Ausscheidung des Kalksaccharates von gleichem Einflusse sein werden. Auf welchem Umstande die ebenfalls bedeutende Fällungsverminderung durch Ammoniumcarbonat beruht, ist zweifelhaft, da eine dem Kalisaccharat analoge Verbindung nicht bekannt ist, und das Ammoniak zweifellos frei als solches in der Lauge sich befindet. Die Resultate mit Tartrat und Citrat entsprechen nicht ganz den obigen Voraussetzungen, da beide mit

Kalk unlösliche Verbindungen eingehen. Die gefundene Fällungsverminderung ist besonders für Tartarat zu gering und dasselbe ergab einmal sogar eine mässige Fällungsbeförderung. Nun aber werden die beiden Kalksalze aus den Lösungen ihrer Kalisalze erst bei Ueberschuss an Kalk gefällt und dadurch geht die zur Bildung des Kalisaccharates erforderliche Energie verloren, Die Fällung selbst bietet eine eigenthümliche Erscheinung: Trägt man in eine mässig concentrirte Lösung der beiden Kalisalze unter Rühren Kalkmehl ein, so entsteht bald eine schwer bewegliche Masse von kleisterähnlichem Aussehen, die am Filter nur langsam und wenig Flüssigkeit ablaufen lässt. Dasselbe tritt natürlich bei Gegenwart der beiden Säuren oder anderer ihrer Gruppe, bei der Ausscheidung ein und verursacht die früher erwähnte schmierige Beschaffenheit des Saccharates und die schlechte Filtrirbarkeit der Laugen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es die Gegenwart von Säuren dieser Gruppe ist, die auch im Betriebe obige unangenehme Erscheinungen zum Theil hervorruft. — Bezüglich der Salze, deren Säuren mit Kalk lösliche Verbindungen bilden, lässt sich im Allgemeinen ein mässig günstiger Einfluss, oder wenn man die geringen Differenzen in der Polarisation der Laugen nicht anerkennen will, Indifferenz auf die Fällbarkeit des Saccharats nachweisen. Calcium- und Magnesiumchlorid wirken entschieden befördernd, und stünde dieses Resultat bezüglich des ersteren im Widerspruche mit den Angaben Degener's, nach welchen die Abscheidung des Trisaccharates durch Chlorcalcium fast gänzlich verhindert werden kann. Auffallend ist bei Salzen, die einen, wenn auch gering befördernden Einfluss auf die Fällung haben, besonders bei den Chloriden, die Entfärbung der Laugen. Es wurden ferner die kalten Laugen zum Sieden gebracht und vom ausgeschiedenen Warmsaccharat getrennt. Die der Polarisationsdifferenz zwischen kalter und warmer Lauge entsprechende Zuckermenge wurde wie früher mit demselben Vorbehalte als gefällt angenommen:

| 14 Proc. zugesetzt von | Kalte Lauge | | | Warme Lauge | | | Vom Zucker d. kalt. Lauge gefällt Proc. | 1 Proc. Salz verhindert die Fällung von Proc. Zucker |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Alkalität | abgeles. Polaris.-Grade | Volum-procente Zucker | Alkalität | abgeles. Polaris.-Grade | Volum-procente Zucker | | |
| Θ | 1,05 | 5,4 | 1,40 | 0,35 | 0,4 | 0,10 | 92,85 | — |
| Kaliumchlorid . . | 1,00 | 5,2 | 1,35 | 0,35 | 1,0 | 0,26 | 80,74 | 0,86 |
| Kaliumcarbonat . . | 2,75 | 22,0 | 5,72 | — | — | — | — | — |
| Kaliumnitrat . . . | 0,95 | 4,6 | 1,20 | 0,30 | 0,4 | 0,10 | 91,66 | 0,08 |
| Kaliumsulfat . . . | 1,20 | 6,8 | 1,77 | 0,45 | 1,0 | 0,26 | 85,31 | 0,54 |
| Kaliumacetat . . . | 1,20 | 6,8 | 1,77 | 0,30 | 1,2 | 0,31 | 82,48 | 0,74 |
| Kaliumtartrat . . . | 2,20 | 7,4 | 1,92 | — | — | — | — | — |
| Kaliumoxalat . . . | 0,65 | 21,4 | 5,56 | 0,60 | 21,6 | 5,61 | Θ | — |
| Natriumcitrat . . | 1,70 | 11,8 | 3,07 | — | — | — | — | — |
| Calciumchlorid . . | 0,80 | 3,6 | 0,94 | 0,25 | 1,4 | 0,36 | 61,70 | 2,22 |
| Magnesiumchlorid . | 0,80 | 4,0 | 1,04 | 0,30 | 0,6 | 0,15 | 85,57 | 0,52 |
| Ammoniumcarbonat | 2,45 | 15,2 | 3,95 | 0,75 | 4,2 | 1,09 | 72,40 | 1,46 |

Sämmtliche Salze erwiesen sich die Fällung verhindernd. Vollständig verhindernd wirkte Kaliumoxalat. Die geringe Mehrpolarisation der warmen gegenüber der kalten Lauge rührt vom verdampften Wasser während der Anwärmung her. Bei Ammoniumcarbonat wurde ein grosser Theil der in der Kälte verhinderten Fällung in der Wärme erhalten, und da die warme Lauge noch immer Ammoniak enthielt, ist zu erwarten, dass bei längerem Kochen, bis zum vollständigen Austreiben des Ammoniaks, vollkommene Fällung erzielt worden wäre. Die kalte Lauge vom Kaliumcarbonat wurde erst bei Siedehitze, dann aber plötzlich, ein dicker Brei, von welchem durch Filtration keine Lauge zu gewinnen war. Bei geringer Abkühlung verschwand die erhaltene Fällung und es war wieder die ursprüngliche Lauge am Filter. Dieses konnte beliebig oft wiederholt werden. — Ein Einfluss der zugesetzten Salze auf die Polarisation der Lauge konnte nicht beobachtet werden.

Verarbeitung von Melasse auf Lävulose empfiehlt die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 67087). Versuche ergaben, dass invertirte Melasse mit Kalk reines Kalklävulosat ausfallen lässt, aus welchem man durch Zerlegung mit einer Säure, etwa Kohlensäure, reine Lävuloselösung erhalten kann; sämmtliche Farbstoffe und Nichtzuckerstoffe der Melasse werden hierbei durch den Dextrosekalk in Lösung gehalten. Man erhält also in einfacher Weise aus der noch in der Melasse befindlichen Saccharose Lävulose von gleicher Reinheit, wie wenn man die Saccharose erst aus der Melasse rein dargestellt und dann diese reine Saccharose invertirt hätte. Man erhält aber auch aus derselben Melasse durch directe Invertirung mehr Lävulose, als wenn aus der Melasse erst die Saccharose in reinem Zustand gewonnen und aus dieser dann nach Inversion Lävulose dargestellt würde, da aus den oben angedeuteten Gründen nicht sämmtliche Saccharose der Melasse gewinnbar ist. Hierzu kommt ferner, dass bei der directen Gewinnung der Lävulose aus Melasse die nicht unerheblichen Herstellungskosten der Saccharose gespart werden, weil jetzt die vorherige Herstellung von reiner Saccharose aus Melasse nicht mehr nothwendig ist, wodurch die Gewinnung der Lävulose ausserdem noch eine bedeutende Vereinfachung erfährt. Man ist also in den Stand gesetzt, durch directe Darstellung von Lävulose für die Melasse eine eigenartige und nutzbringende Verwerthung zu schaffen. Zur beschriebenen Verarbeitung der Melasse auf Lävulose kann man 100 Kilogrm. derselben in etwa 600 Kilogrm. Wasser lösen und in Thon- oder emaillirten Eisengefässen invertiren. Diese Inversion bewirkt man zweckmässig vermittels Salzsäure, deren Menge je nach dem Aschengehalt der Melasse bemessen wird. Nach beendigter Inversion kann durch Zusatz von Eis oder durch Rohrkühlung die Temperatur bis auf 0° herabgebracht und sodann durch Kalkzusatz unter Umrühren der Lävulosekalk ausgefällt werden. Nachdem keine Fällung mehr eintritt, trennt man den Niederschlag von der Gesammtflüssigkeit, wäscht ihn, etwa durch Eiswasser, gründlich aus und zersetzt ihn zweckmässig mit

Kohlensäure, wodurch reine Lävuloselösung nebst sich ausscheidendem Kalkcarbonat entsteht.

**Untersuchungsverfahren.** Schnitzelprobenahme. Nach A. Paschen (D. R. P. Nr. 70 636) ist auf dem oberen Rande der Wandung des Fülltransporteurs eine rotirende Gabel angebracht, welche ihre Bewegung von einer Rolle unterhalb des Transportgurtes durch einen Riemen erhält und bei ihrer Umdrehung jedesmal einige der von der Schnitzelmaschine zu den Diffuseuren geführten Schnitzel mitnimmt und in einen oberhalb des Transporteurs angebrachten Kasten wirft.

Zuckervertheilung in den Rüben. Slassky[1]) theilte drei verschiedene Rüben senkrecht zur Hauptachse in 10 Theile von gleicher Höhe, bestimmte das Gewicht der einzelnen Abschnitte und den Zuckergehalt des stets unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Presssaftes.

| Theil der Rübe vom Kopf aus nach unten gerechnet. Nr. | Vilmorin | | gestreckte Rübenform | | gedrungene Rübenform | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gewicht in Gramm | Proc. Zucker im Saft | Gewicht in Gramm | Proc. Zucker im Saft | Gewicht in Gramm | Proc. Zucker im Saft |
| 1 | 102 | 14,0 | 80 | 16,5 | 82 | 13,5 |
| 2 | 130 | 16,4 | 77 | 17,5 | 147 | 16,2 |
| 3 | 142 | 16,8 | 72 | 17,6 | 97 | 17,0 |
| 4 | 119 | 17,1 | 49 | 18,0 | 117 | 16,0 |
| 5 | 87 | 17,1 | 39 | 17,6 | 62 | 16,0 |
| 6 | 57 | 16,1 | 29 | 17,1 | 35 | 15,8 |
| 7 | 39 | 16,0 | 22 | 17,1 | 25 | 15,8 |
| 8 | 27 | 15,6 | 15 | 15,5 | 12 | 15,8 |
| 9 | 19 | 14,6 | 9 | 14,8 | 7 | 14,9 |
| 10 | 12 | — | 5 | — | 5 | — |
| | 734 | | 397 | | 589 | |

Durch das jetzt übliche Ausstechen eines schrägen Cylinders erhält man somit keine genaue Durchschnittsprobe.

Zur Untersuchung der Samenrüben bestimmt F. Herles[2]) das spec. Gewicht des Saftes. — H. Briem[3]) spricht sich wenig günstig darüber aus.

Rübenanalyse. H. Pellet[4]) empfiehlt in verschiedenen Abhandlungen sein wässriges Digestionsverfahren. — Masson[5]) verwirft das Verfahren; H. Richter[6]) empfiehlt es. — St. Markowie[7]) em-

1) Bullet. assoc. chim. 11 S. 276.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 473.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1469.
4) Bullet. assoc. chim. Belge 7 S. 26; Sucrerie indig. 42 S. 509; Bullet. assoc. chim. 10 S. 461, 521 u. 695; 11 S. 4; Journ. fabr. de sucre 34 S. 2.
5) Bullet. assoc. chim. Belge 6 S. 210.
6) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 761.
7) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 263.

pfiehlt die wässrige Digestion unter vermindertem Druck. Der Rückflusskühler des Extractionsapparates wurde mit einer Luftpumpe verbunden und die Erhitzung geschah in einem Wasserbad. Bei 80 bis 90° begann das Wasser im Kolben zu sieden und der Rübenbrei wurde vollständig ausgelaugt. — Nach A. Lewenberg werden von dem mittels der Suckov-Stammer'schen Mühle oder dgl. gewonnenen Rübenbrei 26,048 Grm. mit 73,8 Kubikcentim. Wasser von 17,5° aus einer in Zehntel-Kubikcentim. getheilten, 150 Kubikcentim. fassenden Bürette in ein Glas gespült; man setzt 3 Kubikcentim. Bleiessig zu und ergänzt dadurch auf 100 Kubikcentim., da 26,048 Grm. Brei nach den Versuchen Lewenberg's 23,2 Kubikcentim. einnehmen, während Kayser annimmt, dass obige Breimenge 24 Kubikcentim. einnimmt. Der Inhalt des Glases wird mit einem Glasstab 10 Minuten lang umgerührt, dann wird filtrirt und polarisirt. — Anderlik[1]) empfiehlt das Verfahren.

Für Rübenuntersuchungen empfiehlt Weisberg[2]) die alkoholische Extraction, bei welcher die Pektinstoffe im Rübenbrei bleiben.

Bei der Rübenuntersuchung durch wässrige Digestion werden nach Chevron und Droixhe[3]) die Pektinstoffe durch den üblichen Bleiessigzusatz völlig gefällt.

Zur Rübenuntersuchung durch kalte Digestion wird nach K. Kaiser[4]) dem abgewogenen Rübenbrei die abgemessene und schon mit Bleiessig versetzte Digestionsflüssigkeit zugesetzt. Dieses hat den Vorzug, dass das Einfüllen des Rübenbreies in das Kölbchen in Wegfall kommen kann, da die Digestion in demselben Gefässe (etwa einem Becherglase mit gut schliessendem Deckel) vorzunehmen ist, in welchem die Probe abgewogen wurde.

Zur Bestimmung der Saftmenge in den Rüben kann man nach A. Vivien[5]) bei der wässrigen Auslaugung und Wägen der unlöslichen Stoffe mit grossen Mengen von Reibseln arbeiten. Diese Methode wird als die genaueste vorzugsweise angewandt. Bei der wässrigen Auslaugung lässt man die Temperatur langsam bis zu 80° steigen und giesst durch ein tarirtes Filter. Bei dieser Methode erhält man durch directes Wägen das Gewicht der unlöslichen Substanzen. Ausserdem hat der Saft eine dem durch Diffusion gewonnenen sehr ähnliche Zusammensetzung, und die Menge der unlöslichen Substanzen entspricht derjenigen, die man im Grossbetrieb erhält.

Die Bezahlung der Rübe nach ihrem Werth bespricht H. Briem[6]).

---

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 577.
2) Bullet. assoc. chim. 10 S. 841; vgl. Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 892, 906 u. 935.
3) Sucrerie indig. 42 S. 122.
4) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 413.
5) Bullet. assoc. chim. 10 S. 833.
6) Wochenschrift f. Rübenzucker 1893 S. 804.

Für Rübenuntersuchung hat eine belgische Commission folgende Beschlüsse gefasst[1]):

I. Analyse der Zuckerrübe. Die Commission erklärt die Anwendung der Saftuntersuchungsmethoden (Dichte oder Polarisation) bei Controlanalysen für nicht zulässig.

Den Fabrikanten und Producenten, die sich dieser Methoden für ihre Untersuchungen bedienen, empfiehlt sie die Beobachtung folgender Regeln:

1. Die zur Erzeugung des Rübenbreies verwendete Reibe soll von gebräuchlicher Construction sein und vor dem Gebrauch sorgfältig abgetrocknet werden. Die zur Verwendung gelangende Presse muss kräftig wirken.

Der Saft darf, wenn die Spindel eingesenkt wird, keine Luftblasen mehr enthalten; man soll ihn daher vorher $^1/_2$ Stunde stehen lassen.

Der durch das Klären mit Bleiessig entstandene Niederschlag muss berücksichtigt werden, und zwar durch Auffüllen von 1 Kubikcentim. über die Marke bei 100 Kubikcentim. Saft. Die Dichte des verwendeten Bleiessig soll 30° Bé. betragen. Die im Handel erhältlichen cubicirten Gefässe müssen nachgeaicht werden.

Die Commission empfiehlt die Anwendung des Coëfficienten 94 zur Berechnung des Zuckers in der Rübe aus der Saftpolarisation, und macht darauf aufmerksam, dass diese Zahl keine exacte ist, und bei genauer Arbeit eigentlich bei jeder Analyse separat bestimmt werden sollte.

2. Die Commission erklärt, dass die alkoholische Extraction die wissenschaftlich genaueste Methode zur Ermittelung des Zuckergehaltes der Rübe ist; sie ist aber zu complicirt und zu kostspielig, als dass sie sich für gewöhnlich in den Fabriken und Laboratorien anwenden liesse. Man soll sie daher nur bei wichtigen Streitfällen, bei wissenschaftlichen Arbeiten und von Zeit zu Zeit zur Controle der andern, schnellen Methoden benützen.

3. Sie ist der Ansicht, dass die alkoholische Digestion zwar geringeren wissenschaftlichen Werth besitzt als die alkoholische Extraction, aber trotzdem genügend genau und so einfach auszuführen ist, dass sie zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe wohl empfohlen werden kann.

4. Die unter dem Namen heisse, wässerige Digestion bekannte Methode steht zwar an wissenschaftlicher Exactheit unter der alkoholischen Extraction, ihre Genauigkeit ist aber ausreichend und ist ihre Ausführung sehr einfach und billig; sie kann daher bei Schiedsanalysen, also bei Differenzen zwischen dem Chemiker des Käufers und des Verkäufers, zur Anwendung gelangen.

Bei ihrer Ausführung ist Folgendes zu beobachten: Man kann Reiben jeder Construction verwenden. Bei Gebrauch der sogenannten konischen Reibe jedoch müssen die Rüben zuerst in der Richtung des grösseren, und dann in der des kleineren Durchmessers gerieben werden. Der Rübenbrei wird von den Schwarten befreit, rasch gemischt und unter einem geschlossenen Recipienten (Glasglocke) aufbewahrt. Man wägt das doppelte Normalgewicht 52,1 Grm. in einen Kolben mit der Marke 202 Kubikcentim. ein (oder 51,7 Grm. in einen 200-Kubikcentim.-Kolben), setzt Wasser bis zu $^3/_4$ des Volums zu und klärt mit 10 Kubikcentim. Bleiessig von 30° Bé. Nun entfernt man den Schaum mit einigen Tropfen Alkohol oder Aether und erwärmt am Wasserbade $^1/_2$ Stunde bis 80 bis 85°. Während des Erwärmens schüttelt man von Zeit zu Zeit in horizontaler Richtung und setzt allmählich Wasser bis nahe zur Marke zu. Hierauf kühlt man ab, füllt zur Marke auf, schüttelt und filtrirt. Vor dem Polarisiren setzt man einige Tropfen Essigsäure zu.

5. Die kalte, wässerige Digestion liefert nur gute Resultate, wenn alle nöthigen Vorsichten beobachtet werden. Da dies aber, wenn viele Analysen auszuführen sind, zeitraubend ist, so erklärt die Commission die Methode vor-

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 988; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 974.

läufig (bis sie die nöthigen Verbesserungen erfahren haben wird) für weniger exact als die heisse Digestion. Bei Ausführung dieser Methode ist Folgendes zu beachten:

Man benützt die konische Reibe, System Keil & Dolle, und werden die Rüben sowohl in der Richtung des grösseren als des kleineren Durchmessers gerieben; der Rübenbrei wird gemischt, von den Schwarten befreit und unter einem Recipienten aufbewahrt. Man wägt das einfache Normalgewicht 26,048 Grm. in einen Kolben mit der Marke 201 Kubikcentim. (oder 25,9 Grm. in einen 200-Kubikcentim.-Kolben), setzt Wasser und 5 Kubikcentim. Bleiessig zu. Man lässt $^1/_4$ Stunde stehen, schüttelt von Zeit zu Zeit in horizontaler Richtung und entfernt jedesmal den auftretenden Schaum mittels Aether. Wenn keine Luftblasen mehr auftreten, füllt man auf, filtrirt und polarisirt im 400-Millim.-Rohr nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Filtrat.

II. Probenahme der Zuckerrüben. Die zur Analyse benützten Rüben sollen eine Durchschnittsprobe der Rüben sein, für die sie als Muster gelten. Die Commission empfiehlt, wo es angeht, die Untersuchungsrüben jenem Quantum Rüben zu entnehmen, welches zur Bestimmung des Nettogewichtes gedient hat, und zwar ohne besondere Auswahl. Eine Partie soll in der Regel aus 10 bis 15 Stück Rüben bestehen, die gut gewaschen, abgetrocknet, jedoch nicht künstlich getrocknet worden sind.

Zur Erzielung guter Durchschnittsproben wird folgendes Verfahren empfohlen: Aus dem gesammten Rübenquantum werden die drei grössten Exemplare ausgesucht und in einer verticalen Linie von oben nach unten am Boden aufgelegt. Die drei nächsten Rüben werden parallel zu den ersten ebenso aufgelegt, jedoch (der Grösse nach) von unten nach oben; die nächsten werden wieder genau wie die ersten gelegt, und so geht es abwechselnd fort. Dadurch erhält man in den horizontalen Reihen gute Durchschnittsmuster, und zwar drei Partien. Zum klaren Verständniss dieses Verfahrens wird auf das im Sitzungsbericht vom 2. August enthaltene Schema hingewiesen.

III. Die Chemiker. Die drei Rübenproben werden zu gleicher Zeit mit Eilpost an drei Chemiker gesendet. Der eine Chemiker wird vom Rübenproducenten, der zweite vom Fabrikanten und der dritte durch das Loos aus der Liste der Departagechemiker gewählt. Die Liste der Departagechemiker enthält 30 öffentliche, diplomirte Chemiker, von denen 15 vom Verein der Zuckerindustriellen und 15 vom obersten Agriculturrath ernannt werden.

IV. Constatirung des Analysenresultates. Die Departageanalyse bleibt unberücksichtigt, wenn die Differenzen zwischen den beiden anderen Analysen ein halbes Procent nicht übersteigt. In diesem Falle wird das Mittel aus beiden Analysen genommen. Ist jedoch die Differenz grösser als ein halbes Procent, so wird das Mittel aus der Departageanalyse und der ihr am nächsten kommenden genommen. Sind die Differenzen gleich gross, so wird das Mittel aus allen dreien genommen.

V. Vorschriften für die Chemiker. Die Rüben sollen sofort nach der Ankunft an einen kühlen Ort gebracht werden, wo sie bis zur Zeit der Untersuchung verbleiben. Die Rüben müssen in dem Zustand untersucht werden, in dem sie eingesendet werden; insbesondere muss der Kopf der Rübe intact bleiben.

Die Chemiker brauchen die Aenderung des Zuckergehaltes in der Rübe, die durch die eventuell constatirten Differenzen des Gewichts bei der Absendung und bei der Ankunft entsteht, nicht zu berücksichtigen.

VI. Analysencertificate. Das Analysencertificat soll spätestens am Nachmittag des zweiten Tages nach der Absendung expedirt werden (die Sonntage und officiellen Ferialtage abgerechnet). Das Certificat muss enthalten:

1. Die auf den Rüben selbst befindlichen Bezeichnungen;
2. die im Begleitbrief angegebene Bezeichnung;
3. die Art der Verpackung, die Siegel oder Plomben;
4. das Datum der Ankunft der Probe und der Absendung des Certificats;
5. die Zahl und das Gewicht der Rüben;

6. die in 100 Kilogrm. Rüben enthaltene Zuckermenge;

7. die auf speciellen Wunsch einer der Parteien ausgeführten sonstigen Bestimmungen.

Anmerkung: Sobald es eine der Parteien im Begleitbrief verlangt, muss das Certificat ausser dem Zuckergehalt in der Rübe auch die Resultate der Bestimmungen der Dichte im Saft, des Salzquotienten und des Reinheitsquotienten enthalten. Die Kosten für diese besonderen Bestimmungen trägt ausschliesslich die Partei, welche das diesbezügliche Verlangen gestellt hat.

8. die Unterschrift des Chemikers;

9. die Bezeichnung „Departageanalyse", wenn die Analyse eine solche war.

Tabellen zur raschen Ausbeuteberechnung aus dem Zuckergehalte der Rüben mit Berücksichtigung des jeweiligen Betriebsverlustes gibt B. Wachtel[1]).

Ausbeuteberechnungen bespricht F. Sazyma[2]).

Wasserbestimmung in Rohzucker. Nach F. Poupe[3]) kann erst ein gründliches Studium des Verhaltens der Füllmassen, Syrupe und Melassen bei der Trocknung und der Beschaffenheit dessen, was gleichzeitig mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen entweicht, endlich eine erschöpfende Kenntniss der Beschaffenheit und Eigenschaften der Nichtzuckerstoffe zur Auffindung einer präcisen Wasserbestimmungsmethode führen. — Sterba[4]) empfiehlt dreistündiges Trocknen bei 105°.

Zur Wasserbestimmung in Rohzucker empfiehlt Dupont[5]) Trocknen in Luftleere.

Zur Wasserbestimmung in Syrupen und Füllmassen formt A. Josse[6]) aus einem 1 bis 2 Centim. breiten und möglichst langen Streifen von Filtrirpapier eine Spirale, trocknet, wiegt, füllt die Probe ein und trocknet wieder.

Zur Wasserbestimmung in Rohzuckern trocknet Sachs[7]) 3 bis 4 Stunden bei 107°, oder in der Luftleere bei 100°. Von Füllmassen löst 26,048 Grm. in 100 Kubikcentim., mischt 5 Grm. der Lösung mit Sand und trocknet bei 107°.

Wasserbestimmung in Rohzuckern. Nach A. Stift[8]) kann auch bei 100° Zersetzung eintreten, indem alkalische Produkte Ammoniak abspalten im Verhältniss zu ihrer Alkalität. Sauere Produkte dagegen entwickeln Fettsäuren. Bei schwach alkalischen Produkten ging nach sechsstündigem Trocknen bei 100° die Polarisation um 0,8 Proc. zurück. Bis 50° tritt keine Veränderung ein. In dem Soxhlet'schen Apparat betrugen die Gewichtsverluste um 0,1 bis 0,2 Proc. mehr, was auf Zersetzung zurückzuführen ist. Die in dem Apparate rückwärts stehende Schale zeigte die grösste Abnahme und zwar bis 0,1 bis 0,15 Proc.

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 555.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 19.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 572.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 435.
5) Bullet. assoc. chim. 10 S. 554.
6) Bullet. assoc. chim. 10 S. 656.
7) Bullet. assoc. chim. Belge 6 S. 221 u. 267.
8) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. 26.

mehr gegen die vorderste Schale. Zur Kontrole diente ein Glockensignal, die Trocknung soll beendet sein, wenn die Quecksilbersäule auf 103° steigt, doch wurde gefunden, dass auch nach dem Abläuten der Zucker noch Wasser verlor und oft bis $1^1/_2$ bis 2 St. bis zum Eintritt des constanten Gewichtes noch getrocknet werden musste.

Wasserbestimmung in Rohzucker. Nach umfassenden Versuchen von A. Herzfeld[1]) genügt die gewöhnlich übliche Trockendauer von 4 Stunden nicht überall, um das Wasser selbst bei 105° vollständig auszutreiben, sondern es waren dazu häufig 6 Stunden nöthig; letzterer Zeitraum dürfte aber in allen praktischen Fällen genügen. Eine Einigung über die Trockendauer für die Handelsanalysen erschien trotzdem zur Zeit nicht angebracht, da die Versuche dazu doch noch nicht umfangreich genug erscheinen. Sie zeigen aber bereits, dass eine Uebereinkunft auch bezüglich dieses Punktes sich auf die Dauer nicht wird umgehen lassen, wenn die Wasserbestimmungen ebenso übereinstimmend ausfallen sollen, wie zur Zeit die Aschenbestimmungen. Völlige Constanz des Gewichts trat auch im Vacuumtrockenschrank in mehreren Fällen erst nach so langer Zeit ein, wie sie für Handelsanalysen nicht zur Verfügung steht. Da es bei letzteren aber auf absolute Richtigkeit in erster Linie nicht so ankommen kann, als auf gleichmässigen Ausfall der Analysen verschiedener Chemiker, wird es genügen, eine kürzere Trockenfrist und eine möglichst eng begrenzte Trockentemperatur einheitlich einzuführen, sobald die Angelegenheit zu solchem Vorgehen genügend geklärt erscheint.

Die Veraschung mittels Quarzsand nach den Verfahren von Alberti und Hempel (J. 1892. 804) liefert nach A. Stift[2]) in richtiger Weise und mit reinem Quarzsand ausgeführt, für die Berechnung der organischen Nichtzuckerstoffe der Produkte der Zuckerfabrikation ohne Zweifel weit richtigere und vergleichbarere Werthe, als die Sulfat-, ja selbst die Carbonatmethode, und wenn selbe der Umständlichkeit wegen auch nicht sobald in die Handelsanalyse eingeführt werden dürfte, so sollte sie für wissenschaftliche Untersuchungen alle Beachtung verdienen. Es werden bei ihrer Anwendung gar manche Anschauungen und Schlussfolgerungen über wissenschaftliche Analysenresultate eine Correctur erfahren.

Zur Veraschung des Zuckers empfiehlt H. Hanause[3]) einen elektrischen Ofen. Derselbe besteht aus einem, aus Aetzkalk gebildeten Block von 15 Centim. Länge, 10 Centim. Breite und 8 Centim. Höhe, dessen Oberfläche derart ausgehöhlt ist, dass in der Höhlung, welche etwa 3 Centim. Tiefe besitzt, eine Platinschale eingesenkt werden kann. Vom Mittelpunkte dieser Höhlung aus verlaufen einander entgegenstehend zwei Kanäle von 1 Centim. Durchmesser. In diese werden zwei Kohlen-

---

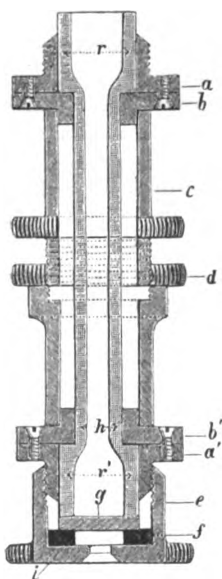
1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 130.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893.
3) Bullet. assoc. chim. Belge 1893 S. 77.

stäbe von solchem Durchmesser eingeschoben, dass sie an den Wänden nur leicht anliegen. Diese Kohlenstäbe werden mit den Polen einer aus Accumulatoren gebildeten Batterie, oder direct mit jenen der Dynamomaschine verbunden.

Polarisationsapparate für Rübenuntersuchung versehen Schmidt & Hänsch[1]) mit vergrösserter Skale. In anderer Weise J. Fric[2]).

Polarisationsrohr. Nach F. Hanus[3]) ist das Rohr an den beiden Enden bei *r* und *r'* (Fig. 132) zu dem Zwecke erweitert, damit die zufällig in der Lösung verbliebenen Luftblasen nach Einlegen des Rohres in den Apparat unsichtbar werden und somit die Beobachtung nicht beeinträchtigen. Die beiden erweiterten Enden dienen zugleich auch zum Festmachen der Armatur, wodurch das Befestigen der Schrauben mittels Schelllack oder Siegellack entfällt. Vorerst wird über die Enden *r* und *r'* der aus zwei in einander eindrehbaren Rohren bestehende Theil *cd* aufgeschoben. Sodann wird der Theil *a* aufgeschoben und auf denselben mittels sechs Schräubchen der zerschnittene Ring *b* befestigt. Dasselbe geschieht auf dem zweiten Rohrende. Die Theile *c* und *d* werden von einander entfernt, wodurch ein Anpressen der Theile *ab* und *a'b'* an die erweiterten Rohrenden bewirkt wird. Die übrigen Bestandtheile sind wie bei den bestehenden Beobachtungsrohren: die Deckgläschen *g*, der Kautschukring *f* und die Schraubenmutter *i*.

Fig. 132.




Pellet's Polarisationsrohr (J. 1892. 793) wird von Casteels[4]) empfohlen.

Einfluss der Temperatur auf die Polarisation von Zuckerlösungen. E. Gravier[5]) findet, dass die von Wartze angegebene Differenz von 0,1° Polarisation für 2° Temperaturänderung nicht richtig ist. Herrschen verschiedene Temperaturen beim Auffüllen und Polarisiren, so ist erst bei 4° Temperaturdifferenz die der Ausdehnung oder Zusammenziehung entsprechende Polarimeterdifferenz 0,1°; dazu kommt eine weitere Polarisationsdifferenz von 0,1° ebenfalls für je 4° Temperaturdifferenz, herrührend von der Temperaturveränderung selbst.

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. *1040.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 17 S. *7 u. *551.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 14.
4) Bullet. assoc. chim. Belge 6 S. 263.
5) Bullet. assoc. chim. de sucrer. 11 S. 2.

— Nach Versuchen von A. Josse[1]) ist dieser Einfluss so gering, dass er praktisch nicht in Betracht kommt.

Saccharometerspindeln für die Verdünnungsmethode beschreibt Th. Koydl[2]).

Beurtheilung verschiedener Rendements. Durch Vergleichung zahlreicher Analysen zeigt J. Seyffart[3]) dass das alte Rendement viel zuverlässiger ist als das neue.

Werthschätzung der Rohzucker. Die Commission des Vereines für die Rübenzuckerindustrie[4]) hat folgenden einstimmigen Beschluss gefasst: „Die Commission hält das bisher übliche Aschenrendement für das zweckmässigste, da die Ermittelung desselben die wenigsten Fehler einschliesst, und lehnt eine neue Art der Werthschätzung für Rohzucker ab, weil der Welthandel zur Zeit nur nach dem bisherigen Aschenrendement rechnet.“ — Für das Aschenrendement sprechen sich die Schlesischen Zuckerfabriken[5]), Bodenbender und Andere[6]) aus.

Dagegen hat der Verein deutscher Zuckerraffinerien folgendes Rundschreiben erlassen:

„Seit längerer Zeit sind die Bestrebungen der Zuckerraffinerien dahin gerichtet, die heute noch übliche Methode der Werthbemessung des Rohzuckers durch eine rationellere zu ersetzen. Das sog. Rendement wird bislang bekanntlich in der Weise ermittelt, dass von der Polarisation die fünffache Menge der Asche abgezogen wird. Die so ermittelte Zahl soll der Ausdruck sein für die aus dem Rohzucker zu erwartende Ausbeute an weisser Waare, aber sie ist es nicht und kann es nicht sein, weil bei dieser Art der Rendementsermittelung der organische Nichtzucker, der die Ausbeute an weisser Waare erheblich und häufig stärker beeinflusst, als der unorganische, vollständig unberücksichtigt bleibt. Der Raffinadeur bezahlt heute die beiden Rohzucker A und B, welche, wie folgt, zusammengesetzt sein mögen:

| | A | B |
|---|---|---|
| Polarisation | 95,0 | 95,0 |
| Asche | 1,1 | 1,1 |
| Organische Stoffe | 1,5 | 2,3 |
| Aschen-Rendement | 89,5 | 89,5 |

gleich hoch, obgleich der Zucker B um über 50 Proc. mehr organische Stoffe enthält als A, obgleich also der wirkliche Werth des Zuckers B ein weit geringerer ist, als der von A. — Eine Werthbestimmungsmethode, welche die den Raffinationswerth eines Rohzuckers so stark beeinflussenden organischen Stoffe gänzlich unberücksichtigt lässt, verdient den Namen einer solchen nicht. Sie ist um so werthloser geworden, je mehr der Gehalt der Rohzucker an organischen Stoffen zugenommen hat. Während die i. J. 1891/92 von den deutschen Raffinerien verarbeiteten Rohzucker auf 1 Th. Asche 1,5 Th. organische Stoffe enthielten, ist nach der von v. Lippmann zusammengestellten Analysentabelle i. J. 1892/93

1) Bullet. assoc. chim. de sucrer. 11 S. 260; Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 953.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 870.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 875; Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1017 u. 1134.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1893 S. 475.
5) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 1068.
6) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 902, 1100 u. 1242.

das Verhältniss ein noch ungünstigeres geworden, denn es kommen im letztgenannten Jahre auf 1 Th. Asche 1,65 Th. organische Stoffe!

Es ist nicht zu erwarten, dass das Verhältniss sich bessern werde, es wird im Gegentheil noch schlechter werden, denn die neuerdings vielfach beliebte Wiedereinführung der Ablaufsyrupe in das I Produkt wird unzweifelhaft eine starke Anreicherung der Rohzucker mit organischen Nichtzuckerstoffen zur Folge haben. Da es unter solchen Umständen nicht möglich schien, den Aschengehalt eines Rohzuckers als alleinigen Werthmesser desselben noch ferner anzusehen, so beschloss der Verein deutscher Zuckerraffinerien im Jahre 1891, einer zu diesem Zwecke gewählten Commission die Aufgabe zu stellen, eine Werthbestimmungsmethode in Vorschlag zu bringen, welche nicht mehr lediglich auf dem Aschengehalt des Rohzuckers zu basiren, sondern auch den organischen Nichtzucker zu berücksichtigen habe; daneben war es Bedingung, dass die bei Anwendung dieser Methode auf normale Rohzucker sich ergebenden Werthe nicht erheblich abweichen dürften von denen der bislang üblichen Rendementsermittelung. Die Commission hat nach reiflicher Erwägung aller Umstände beschlossen vorzuschlagen,

es möge in der Folge diejenige Zahl als das Rendement eines Rohzuckers angesehen werden, welche sich ergibt, wenn man von der Polarisation den Gesammt-Nichtzucker $2^1/_4$mal abzieht.

Der Verein deutscher Zuckerraffinerien hat diesen Vorschlag angenommen und — beseelt von dem Wunsche, die Neuerung im vollen Einverständniss mit der Rohzuckerindustrie einzuführen — seine Commission beauftragt, denselben den Vertretern der Rohzuckerindustrie zu unterbreiten. — Dies ist geschehen. Die erste Berathung mit den Vertretern der Rohzuckerindustrie hat am 13. Juli 1892, die zweite am 9. Mai d. J. stattgefunden. Während die erste Berathung die Hoffnung auf eine Verständigung bestehen liess, haben die Vertreter der Rohzuckerindustrie in der am 9. Mai stattgehabten Versammlung den Vorschlag einer neuen Werthschätzung des Rohzuckers definitiv abgelehnt. Da aber aus den oben erörterten Gründen die Raffinerien sich nicht ferner der Gefahr aussetzen können, den Rohzucker lediglich auf Grund des Aschengehaltes und ohne jede Rücksichtnahme auf den organischen Nichtzucker, in welcher Menge er auch immer vorhanden sei, bewerthen zu müssen, so sieht sich der unterzeichnete Vorstand in die Lage versetzt, Ihnen mitzutheilen, dass die deutschen Raffinerien beschlossen haben, vom 1. Juli d. J. ab ihre Rohzuckereinkäufe nur noch unter Zugrundelegung des neuen Rendements zu thätigen. — Es besteht indessen nicht die Absicht, an der Unterscheidung der 88er und 92er Qualitäten, oder an der Regulirung mit $12^1/_2$ bezw. 20 Pfg. per Procent etwas zu ändern."

Zur Rendementsfrage schlägt J. Winkler[1]) vor, den Aschenfactor von 5 auf 6 zu erhöhen. Erst wenn man eine allgemein anerkannte verlässliche Methode zur Bestimmung aller Nichtzucker an Rohzucker gefunden haben wird, werde es an der Zeit sein, alle Nichtzucker wie es die Theorie und Praxis erfordert, in Rechnung zu ziehen, aber auch dann nur zur Findung einer Zahl, die nur als Handelszahl benützt werden könnte, denn für die Fabrikationszwecke sei kein Factor von absoluter Bedeutung. Jede Raffinerie habe ihren eigenen Factor und dieser bleibe nur ihr bekannt.

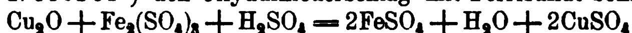
Die Zuckerchemiker in Greenock[2]) finden, dass sich im Allgemeinen das Verhältniss der organischen Bestandtheile des Zuckers zur Asche erhöht hat, sie halten es aber nicht für wünschenswerth, einen

1) Wochenschrift f. Rübenzucker 1893 S. 528.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1893 S. 836.

Factor für festen Nichtzucker aufzustellen, weil es schwierig ist, den wirklichen Procentsatz eines Bestandtheils mit Genauigkeit festzustellen, auf welchen alle Fehler bei Handhabung und Probenahme geschoben werden, nämlich der organische Nichtzucker, aber um dieser zugestandenen Schwierigkeit zu begegnen, möchten sie anheimgeben, den Aschencoëfficienten in dem Maasse zu erhöhen, um die durchschnittliche Erhöhung des erwähnten Verhältnisses auszugleichen (vgl. J. 1893. 795).

Zuckerbestimmung. A. Bornträger[1]) bespricht die Controlierung der Fehling'schen Lösung.

Bei Zuckerbestimmungen mit alkalischen Kupferlösungen will E. Neitzel[2]) den Oxydulniederschlag mit Ferrisulfat behandeln:



$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + H_2O + 2CuSO_4$$

und das gebildete Ferrosulfat mit Permanganat titriren.

Bei Invertzuckerbestimmungen wird nach B. Ross[3]) der Kupferniederschlag in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt. — L. M. Ehrmann[4]) bringt den Kupferoxydulniederschlag auf ein Filter, wäscht ihn aus und tropft so lange eine Lösung von Kalium- oder Natriumplatinchlorid auf dasselbe, als es entfärbt wird, das Kupferoxydul geht in Lösung und eine äquivalente Menge von metallischem Platin bleibt auf dem Filter zurück, welches gewogen und auf Invertzucker umgerechnet wird.

Zur Zuckerbestimmung empfiehlt J. P. Crawley[5]) das Clerget'sche Verfahren. — Wenn man nach Ross und Blouin (das.) Zuckerlösung mit Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in einem Wasserbad allmählich von 20 bis 68° erwärmt und bei dieser Temperatur 7 Minuten erhält, so ergibt sich eine Inversions-Polarisation von 41,7°. Wenn man die Zuckerlösung ebenso behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass man nur 4 Minuten bei 68° erhält, so ergibt sich eine Ablesung von — 45,3°. Eine andere Lösung wurde ebenso behandelt, und dauerte es 7 Minuten bis die Temperatur von 68° erreicht war. Bei dieser Temperatur erhalten während:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | 2 | Minuten, ergab sich eine Ablesung von | 45,0° |
| 2. | 4 | „ „ „ „ „ „ | 45,2° |
| 3. | 7 | „ „ „ „ „ „ | 44,2° |
| 4. | 10 | „ „ „ „ „ „ | 44,1° |
| 5. | 13 | „ „ „ „ „ „ | 41,2° |
| 6. | 60 | „ „ „ „ „ „ | 39,8° |

Eine andere Lösung wurde ebenso behandelt, nur war das spec. Gew. der verwendeten Salzsäure nicht 1,16, sondern 1,20. Die Resultate waren folgende:

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 600.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 16.
3) Journ. Anal. Chem. 1893 S. 83.
4) Bullet. assoc. chim. 10 S. 536.
5) Sucrerie indig. 28 S. 211.

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Nach 3 Minuten | 44,9° |
| 2. | „ 10 „ | 43,9° |
| 3. | „ 20 „ | 42,3° |

Diese Versuche zeigen, wie wichtig der Einfluss der Temperaturgrade und der Dauer der Erwärmung bei der Inversion ist und wie verschieden bei nur ganz gering geänderten Versuchsbedingungen die Ablesungen nach der Inversion sind.

Zur Zuckerbestimmung durch Inversion in Melasse werden nach Sidersky[1]) 16,19 Grm. Melasse in 100 Kubikcentim. mit 4 Kubikcentim. Bleiessig von 30° B. versetzt, mit Knochenkohle entfärbt und dann mit 5 Proc. Salzsäure zur Inversion auf 70° erwärmt.

Raffinose. Nach E. Deltour[2]) ist die bei der optischen Analyse der Rübenmelasse ermittelte Substanz zum grössten Theil keine Raffinose, sondern es sind andere polarisirende Stoffe. Dieselben bilden sich während des Betriebes in den Krystallisationsbehältern z. B. als Raffinose berechnet 0,43 auf 100 Zucker. Sie bilden sich ebenfalls während des Verkochens in noch nicht bestimmten Verhältnissen. Die Menge der sich bildenden Produkte hängt von vielen Umständen, Zeit, Temperatur. Concentration u. s. w. ab. Das Verhältniss, in dem sie dialysiren, konnte bisher nicht bestimmt werden, da die in der Melasse nach der Osmose vorhandene Menge der Substanz nicht bekannt war. Der Raffinosegehalt der Rüben lässt sich nicht durch Umrechnung aus der Melasse bestimmen; das Resultat wird stets zu hoch sein. Der Raffinosegehalt der Rübe beträgt kaum 0,01 Proc., welche bei der wässrigen Digestion gar nicht in Betracht kommen kann. Man kann die Raffinose bis jetzt weder qualitativ noch quantitativ durch die optische Inversion in Melassen oder sonstigen Produkten der Zuckerfabrikation nachweisen.

## Statistik.

Betriebsergebnisse der deutschen Zuckerfabriken (einschl. Raffinerien und Melasseentzuckerungsanstalten. Mengen in Hektokilogrm. oder Metercentnern) [S. 854 bis 859]:

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres (1. August bis 31. Juli) 1891/92; vgl. J. 1892. 818.

Durch das Gesetz vom 31. Mai 1891 ist die Besteuerung des Zuckers im deutschen Zollgebiete neu geregelt worden. Die neuen Bestimmungen sind am 1. August 1892, also mit Beginn des Betriebsjahres 1892/93, in Kraft getreten, und ihr wesentlichster Unterschied von den bisher gültigen Bestimmungen des Gesetzes vom 9. Juli 1887 besteht in der völligen Aufhebung der Steuer vom Gewichte der zur Zuckerbereitung verwendeten Rüben (Materialsteuer) und der Erhebung der Verbrauchsabgabe als einziger Steuer vom inländischen Rübenzucker.

1) Sucrerie indig. 41 S. 379.
2) Bullet. assoc. chim. Belge 7 S. 179.

Nachdem nun durch das neue Gesetz die Materialsteuer gefallen ist, beträgt die Verbrauchsabgabe — Zuckersteuer — 18 Mk. von 100 Kilogrm. Nettogewicht (§ 2 des Ges. vom 31. Mai 1891), ist jedoch für die Abläufe der Zuckerfabrikation (Syrup, Melasse), soweit diese der Zuckersteuer unterliegen, auf 12 Mk. für 100 Kilogrm. ermässigt. Steuerpflichtig aber sind nur solche Abläufe, deren procentualer Zuckergehalt in der Trockensubstanz (Quotient) 70 oder mehr beträgt (s. Nr. 1 der Ausführungs-Bestimmungen vom 7. April 1892); alle anderen Abläufe sind von der Zuckersteuer befreit.

So lange die Materialsteuer bestand, ist sie bei der Ausfuhr von Zucker über die Zollgrenze oder der Aufnahme in öffentliche Niederlagen und Privatniederlagen unter Zollverschluss derart zurückvergütet worden, dass der Zucker seiner Beschaffenheit nach in drei Klassen abgestuft war, und für jede dieser Klassen feste Vergütungssätze gewährt wurden. Mit der Aufhebung der Materialsteuer ist auch diese Steuervergütung in Wegfall gekommen, da jetzt Zucker, der unter Steuercontrole ausgeführt wird, von der Zuckersteuer befreit ist, und bei der Ausfuhr von Zucker aus dem freien Verkehr eine Vergütung der Zuckersteuer nicht stattfindet (§ 5 des Ges.). Auf die Dauer einer fünfjährigen Uebergangsperiode werden jedoch nach § 68 des Gesetzes Ausfuhr-Zuschüsse gewährt, welche betragen bei der Ausfuhr oder Niederlegung unter Zollverschluss von

| | v. 1./8. 1892 b. 31./7. 1895: | v. 1./8. 1895 b. 31./7. 1897: |
|---|---|---|
| a) Rohzucker im Zuckergehalt von mindestens 90 Proc. und raffinirtem Zucker von unter 98, aber mindestens 90 Proc. Zuckergehalt . . . . . . . | 1,25 Mk. | 1,00 Mk. |
| b) Kandis und weissem harten Zucker in Broten u. s. w., sog. Krystalls und anderem weissen harten durchscheinenden Zucker in Krystallform von mindestens 99,5 Proc. Zuckergehalt . . . . . . . . . | 2,00 Mk. | 1,75 Mk. |
| c) allen übrigen festen Zuckern . . . . . . . . | 1,65 Mk. | 1,40 Mk. |
| | auf 100 Kilogrm. | |

Werden Fabrikate, zu deren Herstellung inländischer Rübenzucker verwendet worden ist, ausgeführt oder unter Zollverschluss niedergelegt, so kann nach § 6 des Gesetzes die Zuckersteuer für die verwendete Zuckermenge unerhoben bleiben oder im entrichteten Betrage vergütet werden. Auch kann inländischer Rübenzucker zur Viehfütterung oder zur Herstellung von anderen Fabrikaten als Verzehrungsgegenständen steuerfrei abgelassen werden, muss aber zuvor in der Regel unter amtlicher Aufsicht zum menschlichen Genuss unbrauchbar gemacht (denaturirt) werden.

Der Eingangszoll vom ausländischen Zucker, der vor dem 1. August 1892 für Syrup und Melasse 15 Mk. und für anderen Zucker 30 Mk. auf 100 Kilogrm. betragen hatte, ist für festen und flüssigen Zucker ohne Unterschied auf 36 Mk. erhöht worden. Dabei ist bestimmt, dass, falls ausländischer Zucker unter Steuercontrole zur weiteren Bearbeitung in eine Zuckerfabrik geht, der Eingangszoll zunächst nur nach Abzug der Zuckersteuer, also mit 18 Mk. für 100 Kilogrm. erhoben wird.

Gleichzeitig mit der Einführung des neuen Zuckersteuer-Gesetzes sind auch neue Bestimmungen über die Zuckerstatistik in Kraft getreten. Nach diesen durch Bundesrathsbeschluss vom 7. April 1892 genehmigten Bestimmungen sind von den betreffenden Steuerbehörden halbmonatliche Nachweisungen über die Ein- und Ausfuhr von Zucker, Monatsübersichten über den Betrieb der Zuckerfabriken und Jahresübersichten aufzustellen, worin die monatlichen Betriebsübersichten für das Betriebsjahr zusammengefasst, dann die während des Betriebsjahres in den freien Verkehr gesetzten Zuckermengen nachgewiesen werden, ferner die Verarbeitung von Rüben zu Zucker dargestellt und der Zuckerbestand am Schlusse des Betriebsjahres ersichtlich gemacht wird. Das Ergebniss dieser verschiedenen Nachweisungen wird in den nachstehenden Tabellen veröffentlicht.

## *Betriebsergebnisse der Zuckerfabri*

**Zucker-Fabriken im Sinne des Gesetzes vom 31. Mai 1891 sind alle zur Herstellung krystallisirten R… weiter bearb…**

| Verwaltungs-Bezirke | Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken | I. Verwendete Zuckerstoffe. Rohe Rüben | Rohzucker | Raffinirte Zucker | Zucker-Abläufe im Ganzen | Hiervon wurden entzuckert mitte… der Osmose | der Elution und Fällung | der Substitution | der Ausscheidung | der Strontian-Verfahren |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | a) Rübe… |
| Ostpreussen | 2 | 383590 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Westpreussen | 19 | 4895495 | 61 | — | 28207 | 600 | 7555 | — | 20052 | — |
| Brandenburg | 14 | 2722275 | 8732 | — | 23185 | — | — | — | 23185 | — |
| Pommern | 10 | 2757356 | 5 | — | — | — | — | — | — | — |
| Posen | 16 | 5775247 | 1387 | 91 | 56436 | 5595 | 50841 | — | — | — |
| Schlesien | 57 | 13354710 | 415586 | 1609 | 256607 | 93485 | 61121 | 16065 | 85936 | — |
| Sachsen | 130 | 30189476 | 158436 | — | 261632 | 29891 | 231953 | — | 9788 | — |
| Schleswig-Holstein | 3 | 334140 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Hannover | 44 | 10867160 | 5 | — | 49668 | 23938 | 25730 | — | — | — |
| Westfalen | 4 | 1030050 | — | — | 5500 | 5500 | — | — | — | — |
| Hessen-Nassau | 4 | 1031807 | 2 | — | 6738 | — | — | — | 6738 | — |
| Rheinland | 11 | 4136158 | 132870 | — | 137095 | — | — | — | 137095 | — |
| **Preussen** | 314 | 77457459 | 712084 | 1700 | 815068 | 159004 | 367200 | 16065 | 272794 | — |
| Bayern | 2 | 537555 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Sachsen | 3 | 669510 | 26025 | 218 | — | — | — | — | — | — |
| Württemberg und Baden | 5 | 1219495 | 102310 | 61654 | 13600 | — | 13600 | — | — | — |
| Hessen | 3 | 975780 | 287 | — | 11248 | — | — | — | 11248 | — |
| Mecklenburg | 8 | 3141143 | 4 | — | — | — | — | — | — | — |
| Thüringen | 5 | 1133377 | — | — | 9999 | — | 9999 | — | — | — |
| Braunschweig | 32 | 7706641 | 27390 | 103 | 58418 | 58418 | — | — | — | — |
| Anhalt | 29 | 5288487 | 47410 | — | 32814 | 15463 | 17351 | — | — | — |
| Zusammen 1892/93 | 401 | 98119397 | 915510 | 63675 | 941142 | 232885 | 408150 | 16065 | 284042 | — |
| Dagegen 1891/92 | 403 | 94880022 | 949168 | 207159 | 1456015 | 509545 | 548476 | 22015 | 361149 | 14765 |
| | | | | | | | | | | b) Zuck… |
| Westpreussen | 2 | — | 379881 | — | — | — | — | — | — | — |
| Brandenburg u. Pommern | 2 | — | 492540 | 1 | — | — | — | — | — | — |
| Schlesien | 2 | — | 265650 | 39541 | — | — | — | — | — | — |
| Sachsen | 12 | — | 2528567 | 2327 | — | — | — | — | — | — |
| Schleswig-Holstein | 2 | — | 358650 | — | — | — | — | — | — | — |
| Hannover | 3 | — | 35182 | — | 15026 | — | — | — | 15026 | — |
| Westfalen | 2 | — | 17682 | — | — | — | — | — | — | — |
| Rheinland | 9 | — | 502799 | 22434 | — | — | — | — | — | — |
| **Preussen** | 34 | — | 4580951 | 64303 | 15026 | — | — | — | 15026 | — |
| Bayern | 3 | — | 619888 | 298 | — | — | — | — | — | — |
| Sachsen | 3 | — | 18393 | 12958 | — | — | — | — | — | — |
| Baden | 2 | — | 218318 | — | — | — | — | — | — | — |
| Braunschweig | 6 | — | 528518 | 778 | — | — | — | — | — | — |
| Thüringen und Anhalt | 2 | — | 308281 | — | — | — | — | — | — | — |
| Hamburg | [1]) 8 | — | 8158 | 549 | — | — | — | — | — | — |
| Zusammen 1892/93 | 58 | — | 6282002 | 78886 | 15026 | — | — | — | 15026 | — |
| Dagegen 1891/92 | 51 | — | 5774746 | 80484 | 86723 | 9855 | — | — | 76868 | — |
| | | | | | | | | | | c) Melasse-E… |
| Königreich Preussen | 2 | — | 14480 | — | 491764 | — | — | — | — | 465754 |
| Andere Bundesstaaten | 4 | — | 72539 | 41534 | 689974 | — | — | — | — | 689974 |
| Zusammen 1892/93 | 7 | — | 87019 | 41534 | 1181738 | — | — | — | — | 1155728 |
| Dagegen 1891/92 | 7 | — | 185599 | 43840 | 1144188 | 3290 | — | — | — | 1116323 |
| | | | | | | | | | | Zucker-Fabrik… |
| Im deutschen Zollgebiet | 466 | 98119397 | 7284531 | 184095 | 2137906 | 232885 | 408150 | 16065 | 299068 | 1155728 |
| Dagegen im Vorjahr | 461 | 94880022 | 6909508 | 281492 | 2686926 | 522690 | 548476 | 22015 | 438017 | 1131083 |

[1]) Darunter 6 Kandiskochereien, deren Betriebs-Ergebnisse erst nachträglich am Jahresschlusse …

## engen in Hektokilogrm. oder Metercentner.)

**kers bestimmten Anstalten mit Ausnahme solcher, welche lediglich versteuerte Produkte aus Rüben d. Ges.)**

| | II. Erzeugte Zucker | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Raffinirte und Consum-Zucker | | | | | | | | | | Zucker-Abläufe: | |
| Produkte | Krystallzucker | granulirte Zucker | Candis | Brotzucker | Platten-, Stangen- und Würfelzucker | Stücken- und Krümelzucker (crushed und pilé) | gemahlene Raffinaden und Melis | Farine | Flüssige Raffinade einschl. des Invertzuckersyrups | Zusammen | Speisesyrup | andere Abläufe |
| **ocker-Fabriken.** | | | | | | | | | | | | |
| 45124 | 248 | — | — | — | — | — | — | — | — | 248 | — | 8330 |
| 52477 | 267 | — | — | — | — | — | 14688 | 28 | — | 14978 | — | 127010 |
| 91084 | 85 | 8652 | — | — | — | — | 18522 | — | — | 22209 | — | 64517 |
| 27215 | 107 | — | — | — | — | — | — | — | — | 107 | — | 65685 |
| 52837 | 89 | — | — | — | 24 | — | 16974 | 41134 | — | 58221 | — | 92223 |
| 06779 | 1632 | 56971 | — | 98881 | 39382 | 56898 | 190363 | 105908 | — | 550680 | — | 327332 |
| 92867 | 1578 | 191862 | — | — | — | — | 39058 | 191 | — | 232189 | — | 790812 |
| 38396 | 81 | — | — | — | — | — | — | — | — | 81 | — | 7717 |
| 88049 | 83469 | — | — | — | 370 | 437 | — | — | — | 84276 | 8838 | 254781 |
| 10798 | 11737 | — | — | — | 23 | — | — | — | — | 11760 | — | 29515 |
| 04347 | 6386 | — | — | — | — | — | — | 7 | — | 6348 | — | 21523 |
| 21011 | 44580 | — | — | — | 118320 | 9921 | 16189 | 126 | — | 184136 | 22258 | 66795 |
| 29984 | 100159 | 255985 | — | 98881 | 158119 | 67256 | 291394 | 147384 | — | 1115178 | 31091 | 1855739 |
| 62904 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 16267 |
| 74867 | 158 | — | — | — | — | 2315 | 30017 | — | — | 32485 | — | 16482 |
| 38242 | 5667 | — | — | 94917 | 6900 | 27 | 8172 | 7885 | 29650 | 153278 | 9460 | 48425 |
| 06213 | 6832 | — | — | — | — | — | — | — | — | 6823 | — | 22150 |
| 76681 | 15 | — | — | — | — | — | — | — | — | 15 | — | 69107 |
| 30250 | 288 | — | — | — | — | — | — | — | — | 288 | — | 35536 |
| 19706 | 65971 | — | — | — | — | — | — | — | — | 65971 | 3519 | 192245 |
| 71241 | 86 | 30958 | — | 37103 | — | 2373 | 19650 | 74 | — | 90744 | — | 167099 |
| 10088 | 179171 | 287943 | — | 230901 | 160070 | 72471 | 349233 | 155348 | 29650 | 1464791 | 44070 | 2418050 |
| 10776 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1538792 | — | — |
| **ffinerien.** | | | | | | | | | | | | |
| 12973 | 18397 | 178110 | — | 50061 | 23190 | — | 63645 | — | — | 333393 | — | 35041 |
| 500 | — | 167258 | — | 142298 | 14605 | 2171 | 112457 | 4086 | 64 | 442989 | 2697 | 38665 |
| 528 | — | — | 1 | 65740 | 10800 | 435 | 34412 | 113501 | 19 | 224908 | — | 26882 |
| 35654 | 102868 | 973557 | 3521 | 338115 | 306788 | 69932 | 511158 | 33979 | 38 | 2339491 | 3061 | 188668 |
| — | 13052 | 62418 | — | 52929 | 44600 | 18767 | 119782 | 13987 | — | 325480 | — | 33581 |
| — | — | 13691 | 9894 | — | 2768 | 411 | 8327 | 5221 | — | 40307 | — | 8138 |
| 189 | — | 425 | 11359 | — | — | — | 618 | 2213 | — | 14615 | — | 1417 |
| 1210 | 45616 | 108674 | 42995 | 71330 | 112229 | 2702 | 74588 | 18133 | 4317 | 481079 | 962 | 32901 |
| 50784 | 179483 | 1499128 | 67770 | 720963 | 514970 | 94418 | 924927 | 191120 | 4483 | 4197212 | 6720 | 365293 |
| 430 | 34267 | — | 5829 | 223747 | 200840 | 10221 | 76004 | 11720 | — | 561628 | 82 | 40422 |
| — | 8015 | 61 | 10539 | 1622 | 172 | 291 | 458 | 1618 | 4802 | 29462 | 1568 | 106 |
| — | 1836 | — | — | 109190 | 36836 | 709 | 45872 | 8565 | — | 203008 | — | 11178 |
| 7005 | 97786 | 128110 | 1089 | 134273 | 30652 | 4030 | 65947 | 20029 | — | 482816 | 800 | 31485 |
| — | — | 86799 | — | 48924 | 35931 | 10741 | 94476 | 18771 | — | 289642 | — | 34137 |
| — | — | — | 6701 | — | — | — | — | 423 | — | 7124 | 1719 | — |
| 58219 | 321387 | 1714098 | 91428 | 1238719 | 818901 | 120410 | 1206684 | 248141 | 9285 | 5770892 | 10884 | 482716 |
| 158094 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5200074 | — | — |
| **ckerungs-Anstalten.** | | | | | | | | | | | | |
| 81680 | — | — | — | — | 807 | 304 | 123505 | 661 | — | 125277 | 28248 | 19229 |
| 42391 | 10 | — | — | — | 11878 | 4393 | 297422 | 9532 | — | 323235 | 8900 | 39419 |
| 124071 | 10 | — | — | — | 12685 | 4697 | 420927 | 10193 | — | 448512 | 36248 | 58648 |
| 209032 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 471659 | — | — |
| **berhaupt (Ia bis c)** | | | | | | | | | | | | |
| 292378 | 500518 | 2002041 | 91428 | 1469620 | 991665 | 197578 | 1976844 | 418677 | 38935 | 7684195 | 91202 | 2959414 |
| 278802 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 7210525 | — | — |

theilt worden sind. Im Vorjahre waren diese Betriebe nicht nachgewiesen.

*Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken mit Rübenverarbeitung.*

| Verwaltungsbezirke | Zahl der Betriebe | Dampfmaschinen: | | Die Saftgewinnung aus den zerkleinerten Rüben erfolgte durch | | An Rüben wurden verarbeitet | An Rohzucker wurden gewonnen | | Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker waren Rüben erforderlich |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Zahl | Pferdekräfte | das Diffusions-Verfahren | das Press-Verfahren | | im Ganzen | Durchschnittlich aus 100 Kilogrm. Rüben | |
| | | | | | | Tonnen | Tonnen | Kilogr. | 100 Kilogr. |
| Ostpreussen | 2 | 22 | 359 | 2 | — | 36 359 | 4 540 | 12,49 | 8,01 |
| Westpreussen | 19 | 221 | 3 842 | 19 | — | 489 549 | 56 906 | 11,62 | 8,60 |
| Brandenburg | 14 | 182 | 2 574 | 14 | — | 272 227 | 31 203 | 11,46 | 8,72 |
| Pommern | 10 | 130 | 2 736 | 10 | — | 275 736 | 32 733 | 11,87 | 8,42 |
| Posen | 16 | 264 | 5 611 | 16 | — | 577 525 | 71 554 | 12,39 | 8,07 |
| Schlesien | 57 | 702 | 11 929 | 57 | — | 1 335 471 | 150 122 | 11,24 | 8,90 |
| Sachsen | 130 | 1629 | 22 653 | 130 | — | 3 018 948 | 369 192 | 12,23 | 8,18 |
| Schlesw.-Holstein | 3 | 30 | 584 | 3 | — | 33 414 | 3 848 | 11,52 | 8,68 |
| Hannover | 44 | 569 | 9 013 | 44 | — | 1 086 716 | 132 613 | 12,20 | 8,19 |
| Westfalen | 4 | 52 | 810 | 4 | — | 103 005 | 12 386 | 12,03 | 8,32 |
| Hessen-Nassau | 4 | 43 | 766 | 4 | — | 103 181 | 11 139 | 10,80 | 9,26 |
| Rheinland | 11 | 180 | 3 680 | 11 | — | 413 615 | 49 274 | 11,91 | 8,39 |
| Königr. Preussen | 314 | 4024 | 64 507 | 314 | — | 7 745 746 | 925 510 | 11,95 | 8,37 |
| Bayern | 2 | 17 | 397 | 2 | — | 53 756 | 6 290 | 11,70 | 8,55 |
| Sachsen | 3 | 41 | 854 | 3 | — | 66 951 | 8 469 | 12,65 | 7,91 |
| Württemberg, Baden | 5 | 67 | 975 | 5 | — | 121 949 | 13 774 | 11,29 | 8,85 |
| Hessen | 3 | 37 | 599 | 3 | — | 97 573 | 11 352 | 11,63 | 8,60 |
| Mecklenburg | 8 | 106 | 2 112 | 8 | — | 314 114 | 37 669 | 11,99 | 8,34 |
| Thüringen [1] | 5 | 68 | 1 140 | 5 | — | 112 338 | 13 057 | 11,62 | 8,60 |
| Braunschweig | 32 | 381 | 5 723 | 32 | — | 770 664 | 96 550 | 12,53 | 7,98 |
| Anhalt | 29 | 381 | 5 298 | 29 | — | 528 849 | 62 466 | 11,81 | 8,47 |
| Ueberhaupt im deutschen Zollgebiet | 401 | 5122 | 81 596 | 401 | — | 9 811 940 | 1 175 137 | 11,98 | 8,35 |
| Dagegen im Vorjahr | 403 | 4879 | 73 211 | 400 | 3 | 9 488 002 | 1 144 368 | 12,06 | 8,29 |
| Mithin 1892/93 mehr | — | 243 | 8 385 | — | — | 323 938 | 30 769 | — | 0,06 |
| Mithin 1892/93 weniger | 2 | — | — | 1 | 3 | — | — | 0,08 | — |

1) Einschliesslich der unter eigener Verwaltung stehenden Grossherzogl. sächsisch[en] Aemter Allstedt und Oldisleben.

(Die Betriebsjahre 1879/80 umfassen je die Zeit vom 1. September bis 31. August, das Betriebsjahr 1880/81 die Zeit vom 1. September bis 31. Juli, die folgenden Betriebsjahre die Zeit vom 1. August bis 31. Juli.)

*Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.*

| Betriebs-jahre | Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken | In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: | | Von den Fabriken gewannen den Saft mittels | | | An Rüben wurden verarbeitet | Auf 1 Hektar wurden Rüben gewonnen | In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet | Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen | Aus 100 Kilogrm. Rüben wurde gewonnen | Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker waren an Rüben erforderlich |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Zahl | mit zusammen Pferdekräften | Diffusion | Press-verfahrens | anderer Verfahren | | | | Rohzucker aller Produkte | Rohzucker aller Produkte | |
| | | | | | | | 100 Kilogrm. | 100 Kilogr. | 100 Kilogr. | 100 Kilogrm. | Kilogrm. | 100 Kilogr. |
| 1873/74 | 337 | 2203 | 21 954 | 80 | 214 | 43 | 35 287 639 | 272 | 387 | 2 910 407 | 8,25 | 12,12 |
| 1874/75 | 333 | 2233 | 22 712 | 113 | 181 | 39 | 27 567 451 | 206 | 394 | 2 564 124 | 9,30 | 10,75 |
| 1875/76 | 332 | 2300 | 23 325 | 157 | 137 | 38 | 41 612 842 | 293 | 454 | 3 580 482 | 8,60 | 11,62 |
| 1876/77 | 328 | 2370 | 24 923 | 197 | 98 | 33 | 35 500 366 | 252 | 503 | 2 894 227 | 8,15 | 12,27 |
| 1877/78 | 329 | 2413 | 25 788 | 224 | 81 | 24 | 40 909 680 | 274 | 543 | 3 780 091 | 9,24 | 10,82 |
| 1878/79 | 324 | 2493 | 26 882 | 258 | 50 | 16 | 46 287 477 | 289 | 610 | 4 261 551 | 9,21 | 10,86 |
| 1879/80 | 328 | 2627 | 29 586 | 291 | 28 | 9 | 48 052 615 | 252 | 678 | 4 094 152 | 8,52 | 11,74 |
| 1880/81 | 333 | 2812 | 32 269 | 309 | 20 | 4 | 63 222 030 | 327 | 771 | 5 559 151 | 8,79 | 11,37 |
| 1881/82 | 343 | 3046 | 35 476 | 324 | 16 | 3 | 62 719 479 | 283 | 822 | 5 997 222 | 9,56 | 10,46 |
| 1882/83 | 358 | 3365 | 40 515 | 343 | 12 | 3 | 87 471 537 | 344 | 923 | 8 319 953 | 9,51 | 10,51 |
| 1883/84 | 376 | 3715 | 46 158 | 368 | 6 | 2 | 89 181 303 | 299 | 991 | 9 401 093 | 10,54 | 9,49 |
| 1884/85 | 408 | 4196 | 56 119 | 402 | 4 | 2 | 104 026 883 | 329 | 1072 | 11 230 303 | 10,79 | 9,26 |
| 1885/86 | 399 | 4188 | 57 194 | 395 | 3 | 1 | 70 703 168 | 302 | 1077 | 8 081 049 | 11,43 | 8,75 |
| 1886/87 | 401 | 4276 | 58 770 | 397 | 3 | 1 | 83 066 712 | 300 | 1144 | 9 856 278 | 11,87 | 8,43 |
| 1887/88 | 391 | 4292 | 58 325 | 387 | 3 | 1 | 69 639 606 | 264 | 1163 | 9 106 984 | 13,08 | 7,65 |
| 1888/89 | 396 | 4363 | 60 313 | 393 | 3 | — | 78 961 830 | 282 | 1183 | 9 445 046 | 11,96 | 8,36 |
| 1889/90 | 401 | 4509 | 63 753 | 398 | 3 | — | 98 226 352 | 329 | 1285 | 12 136 892 | 12,36 | 8,09 |
| 1890/91 | 406 | 4716 | 68 691 | 403 | 3 | — | 106 233 194 | 322 | 1342 | 12 844 853 | 12,09 | 8,27 |
| 1891/92 | 403 | 4879 | 73 211 | 400 | 3 | — | 94 880 022 | 282 | 1450 | 11 443 676 | 12,06 | 8,29 |
| 1892/93 | 401 | 5122 | 81 596 | 401 | — | — | 98 119 397 | 279 | 1574 | 11 751 374 | 11,98 | 8,35 |

*Ein- und Ausfuhr von Zucker.*

| Betriebsjahre | Einfuhr | | | | Ausfuhr | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Raffinirter Zucker [1]) | Roh-zucker [2]) | Syrup und zollpflichtige Melasse | Melasse z. Branntwein-Bereitung | Gegen Ausfuhrvergütung oder Zuschuss [3]) Rohzucker u. s. w. | Gegen Ausfuhrvergütung oder Zuschuss [3]) Kandis- u. dgl. Zucker | Gegen Ausfuhrvergütung oder Zuschuss [3]) Anderer harter Zucker | Zucker ohne Ausfuhr-Vergütung oder Zuschuss | Melasse und Syrup |
| | 100 Kilogrm. | | | | 100 Kilogrm. | | | 100 Kilogrm. | |
| 1873/74 | 161 483 | 84 148 | 61 021 | 50 422 | 118 092 | 41 120 | 26 310 | 21 182 | 79 363 |
| 1874/75 | 141 010 | 89 133 | 56 587 | 50 335 | 28 838 | 39 452 | 15 359 | 16 531 | 79 829 |
| 1875/76 | 145 273 | 24 526 | 48 397 | 4 748 | 458 942 | 47 125 | 25 329 | 19 588 | 84 588 |
| 1876/77 | 77 097 | 19 172 | 53 189 | 28 600 | 462 189 | 73 935 | 43 423 | 9 857 | 122 624 |
| 1877/78 | 49 153 | 11 674 | 41 028 | 7 054 | 712 010 | 140 013 | 83 416 | 6 764 | 148 744 |
| 1878/79 | 39 012 | 15 304 | 38 329 | 31 827 | 1 034 718 | 193 561 | 113 966 | 2 243 | 174 507 |
| 1879/80 | 29 831 | 16 764 | 28 996 | 72 369 | 951 616 | 252 364 | 97 052 | 2 073 | 171 576 |
| 1880/81 | 22 654 | 12 652 | 33 220 | 48 510 | 2 214 420 | 353 787 | 206 814 | 1 056 | 160 782 |
| 1881/82 | 22 016 | 15 049 | 33 139 | 4 588 | 2 539 310 | 399 160 | 144 130 | 615 | 211 183 |
| 1882/83 | 21 038 | 23 705 | 35 369 | 3 611 | 3 907 027 | 493 811 | 242 181 | 646 | 141 473 |
| 1883/84 | 15 577 | 18 763 | 32 216 | 1 695 | 4 911 761 | 642 469 | 298 679 | 597 | 255 381 |
| 1884/85 | 12 643 | 20 668 | 33 372 | 2 816 | 5 537 931 | 760 154 | 318 852 | 403 | 650 618 |
| 1885/86 | 12 300 | 26 203 | 28 942 | — | 4 040 715 | 660 196 | 205 689 | 365 | 551 206 |
| 1886/87 | 14 618 | 15 675 | 27 166 | 1 | 4 896 801 | 1 303 789 | 238 828 | 414 | 245 508 |
| 1887/88 | 15 799 | 40 789 | 26 842 | — | 3 447 108 | 1 322 128 | 207 438 | 546 | 575 463 |
| 1888/89 | 19 078 | 20 164 | 21 241 | — | 4 124 242 | 1 641 518 | 156 506 | 453 | 245 699 |
| 1889/90 | 16 334 | 21 091 | 25 480 | — | 4 938 309 | 2 157 366 | 94 917 | 613 | 170 449 |
| 1890/91 | 27 607 | 36 940 | 21 302 | — | 4 882 404 | 2 305 483 | 52 106 | 318 | 421 632 |
| 1891/92 | 34 993 | 42 198 | 52 459 | — | 4 366 717 | 2 241 861 | 64 112 | 204 | 638 734 |
| 1892/93 | 10 054 | 9 370 | 4 755 | — | 4 247 447 | 2 646 924 | 59 149 | 7 386 | 1 006 593 |

1) Darunter bis 1887/88 (einschl.) auch Rohzucker von Nr. 19 des holländischen Standard und darüber. — 2) Bis 1886/88 (einschl.) nur Rohzucker unter Nr. 19 des holländischen Standard. — 3) Ueber die Gattung der hier aufgeführten Zucker vergl. § 3 des Gesetzes vom 26. Juni 1869 (B.-G.-Bl. S. 283).

*Zuckerverbrauch und Ertrag der Zuckerabgaben.*

| Betriebs-Jahre | Verbrauch von Zucker: überhaupt | Verbrauch von Zucker: auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung | Abgabenertrag: Materialsteuer, Verbrauchsabgabe, Zuckersteuer | Abgabenertrag: Eingangszoll | Abgabenertrag: Zusammen | Abgabenertrag: Steuervergütungen und Ausfuhr-Zuschüsse | Abgabenertrag: Nettoertrag | Abgabenertrag: auf den Kopf der jeweil. Bevölkerung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100 Kilogrm. | Kilogrm. | 1000 Mark | 1000 Mark | 1000 Mark | 1000 Mark | 1000 Mark | Mark |
| | auf Rohzucker ber. | | | | | | | |
| 1873/74 | 2 983 387 | 7,2 | 56 460 | 7 779 | 64 239 | 3 593 | 60 646 | 1,46 |
| 1874/75 | 2 732 897 | 6,5 | 44 108 | 7 218 | 51 326 | 1 651 | 49 675 | 1,18 |
| 1875/76 | 3 231 805 | 7,6 | 66 581 | 5 672 | 72 253 | 9 004 | 63 249 | 1,49 |
| 1876/77 | 2 415 749 | 5,6 | 56 800 | 3 354 | 60 154 | 11 618 | 48 536 | 1,13 |
| 1877/78 | 2 901 136 | 6,7 | 65 456 | 2 369 | 67 825 | 18 009 | 49 816 | 1,15 |
| 1878/79 | 2 960 493 | 6,7 | 74 060 | 2 112 | 76 172 | 25 627 | 50 545 | 1,15 |
| 1879/80 | 2 815 137 | 6,3 } 7,1 | 76 875 | 1 730 | 78 605 | 24 399 | 54 206 | 1,22 } 1,16 |
| 1880/81 | 2 776 185 | 6,8 | 101 164 | 1 481 | 102 645 | 56 496 | 46 149 | 1,12 |
| 1881/82 | 2 910 449 | 6,5 | 100 351 | 1 518 | 101 869 | 44 992 | 56 877 | 1,25 |
| 1882/83 | 3 660 451 | 8,1 | 139 955 | 1 730 | 141 685 | 74 398 | 67 287 | 1,47 |
| 1883/84 | 3 496 710 | 7,7 | 142 690 | 1 401 | 144 091 | 96 302 | 47 789 | 1,04 |
| 1884/85 | 4 546 064 | 9,9 | 166 443 | 1 379 | 167 822 | 128 453 | 39 369 | 0,86 |
| 1885/86 | 3 133 579 | 6,8 | 113 125 | 1 435 | 114 560 | 90 068 | 24 492 | 0,53 |
| | Consumzucker: | | | | | | | |
| 1886/87 | 3 614 756 | 7,7 | 141 213 | 1 232 | 142 445 | 108 821 | 33 624 | 0,72 |
| 1887/88 | 3 981 631 | 8,4 | 118 387 | 1 858 | 120 245 | 105 568 | 14 677 | 0,31 |
| 1888/89 | 3 576 143 | 7,4 | 108 694 | 1 477 | 110 171 | 80 076 | 30 095 | 0,62 |
| 1889/90 | 4 471 161 | 9,1 } 8,8 | 140 965 | 1 510 | 142 475 | 61 916 | 80 559 | 1,64 } 1,04 |
| 1890/91 | 4 702 534 | 9,5 | 151 859 | 2 257 | 154 116 | 78 356 | 75 760 | 1,52 |
| 1891/92 | 4 762 648 | 9,5 | 143 515 | 3 138 | 146 653 | 74 611 | 72 042 | 1,43 |
| 1892/93 | 5 013 194 | 9,9 | 85 971 | 695 | 86 666 | 34 451 | 52 215 | 1,03 |

In der ersten Tabelle sind die Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken, welche in Rübenzuckerfabriken, Zuckerraffinerien und Melasse-Entzuckerungsanstalten unterschieden sind, zusammengestellt. Die Zahlen dieser Tabelle weichen von den Ergebnissen der monatlichen Betriebsübersichten, die in den „Monatlichen Nachweisen über den auswärtigen Handel des Deutschen Zollgebietes nebst Angaben über Grosshandelspreise sowie über die Gewinnung von Zucker“ veröffentlicht sind, vielfach ab, da die monatlichen Angaben zum Theil auf Schätzungen beruhen, zum Theil ungenau sind und erst nach Schluss des Betriebsjahres berichtigt werden.

Die zweite Tabelle bezieht sich ausschliesslich auf die Zuckerfabriken mit Rübenverarbeitung, also die in der ersten Tabelle unter a aufgeführten Betriebe.

Die gesammte Erzeugung der Fabriken an Rohzucker ist aus der Tabelle I berechnet, indem die hier (unter I) nachgewiesenen, als Einwurf u. s. w. verwendeten Zucker von den (unter II nachgewiesenen) erzeugten Zuckermengen in Abzug gebracht, und hierauf die raffinirten und Consumzucker im Verhältniss von 9 : 10 auf Rohzucker umgerechnet worden sind. In der dritten Tabelle sind die in den freien Verkehr getretenen Zuckermengen nachgewiesen.

Die nachstehenden Bemerkungen über die Rübenzuckerindustrie im Betriebsjahre 1892/93 sind den Angaben der Directivbehörden entnommen.

Die Zahl der im Betriebe gewesenen Rübenzuckerfabriken hat sich im Vergleich zum Vorjahre im Directivbezirk Pommern um 2 neue Aktienfabriken und in Bayern um 1 Fabrik vermehrt, die vor einigen Jahren in Concurs gerathen war, 1892 aber als Rohzuckerfabrik wieder in Betrieb gesetzt worden ist. Dagegen haben die 3 Fabriken (2 in Schlesien und 1 in Anhalt), die noch 1891/92 mit dem veralteten Pressverfahren den Rübensaft gewonnen hatten, ihren Betrieb eingestellt, und weiter sind 1 Fabrik in Westfalen, die in Concurs gerathen ist, und 1 Fabrik in Thüringen ausser Betrieb gewesen.

Von Neuerungen im technischen Betriebe ist zunächst das in einzelnen Fabriken versuchsweise zur Anwendung gelangte elektrische Saftreinigungsverfahren zu nennen, das den Rohsaft in einem besonderen Gefäss der Elektrolyse mittels Zinkelektroden unterwirft, wonach sich ein flockiger, schleimiger Niederschlag ausscheidet, und hierauf der Saft in der bisherigen Weise saturirt wird. Ueber die Wirkungen dieses Verfahrens sind die Ansichten noch getheilt. Viele Fabriken haben sogenannte Sudmaischen neu aufgestellt, grosse, offene, mit Rührwerken versehene eiserne Bassins, in welchen die aus dem Vacuum kommende Füllmasse nach Zusatz von Abläufen in Bewegung gesetzt wird, wobei sie rasch krystallisirt. Diese Sudmaischen sollen im Vergleich zu den Schüzenbach'schen Kasten und den bisherigen Maischmaschinen, an deren Stelle sie getreten sind, weniger Arbeitskräfte erfordern, grössere Reinlichkeit auf den Zuckerböden und höhere Ausbeute erzielen. Mehrfach sind Verdampfapparate mit Rieselungsvorrichtungen aufgestellt worden, die bezwecken, die Heizflächen mit einer möglichst dünnen Saftschicht in Berührung zu bringen und dadurch schnellere Verdampfung und Ersparniss an Brennmaterial herbeizuführen. In zwei Fabriken ist versucht worden, die Melasse durch Zuführung von atmosphärischer Luft mittels Luftpumpen rascher als bisher zur Krystallisation zu bringen. Durch die in einigen Fabriken eingeführten Zuckerelevatoren wird der gewonnene Zucker von dem Centrifugenraume direct auf die Schüttböden befördert. Das Deckverfahren von Drost und Schulz zur Herstellung von Krystallzucker aus Rohzucker durch Decken mit Dicksaft ist in mehreren Rübenzuckerfabriken neu zur Einführung gelangt.

Die Entzuckerung der Melasse ist in Rübenzuckerfabriken in wesentlich geringerem Umfange als im Vorjahre vorgenommen worden, und es wird behauptet, dass diese Fabriken in Zukunft noch mehr davon Abstand nehmen werden. Es soll für sie vortheilhafter sein, ihre Melasse an die eigentlichen Melasseentzuckerungsanstalten abzugeben, als sie selbst zu entzuckern. Die letztgenannten

Anstalten haben mehr Melasse verarbeitet als im vergangenen Jahre und sollen guten Absatz gehabt haben.

Das Rendement des Rohzuckers, d. h. die daraus zu erwartende Ausbeute an Raffinade, wurde noch allgemein nach der Polarisation und dem Aschengehalt berechnet, obgleich die Raffinerien eine andere Berechnungsweise verlangen, bei der nicht mehr die Asche, sondern der Nichtzucker in Betracht gezogen werden soll. Die in Deutschland hergestellten Rohzucker haben ein sehr verschiedenes Rendement, je nachdem sie für inländische Raffinerien oder zur Ausfuhr bestimmt sind. Die ersten Produkte haben in der Regel ein Rendement von 88 bis 92, die Nachprodukte von 75 bis 85 Proc.

Von den Abfällen der Rübenzuckerfabrikation sind bekanntlich die wichtigsten die Rübenschnitzel, die ein gutes und nahrhaftes Viehfutter abgeben. In der Regel werden diese Schnitzel an die Lieferanten nach einem bestimmten Procentsatze von der Menge der gelieferten Rüben (bis zu 50 Proc.) zurückgegeben, doch wird ein kleinerer Theil von den Fabriken zum Preise von 0,50 bis 0,80 Mk. für 100 Kilogrm. verkauft. Um sie bis in das Frühjahr zu erhalten, werden sie in Erdgruben (Miethen) eingelagert, doch sollen beim Einmiethen etwa 25 Proc. des Nährwerthes verloren gehen. Zur Beseitigung dieses Missstandes werden die Schnitzel neuerdings vielfach in besonderen Anstalten auf Darren getrocknet und dann entweder freihändig zum Preise von 8 bis 10 Mk. für 100 Kilogrm. verkauft oder an die Aktionäre gegen Vergütung der verursachten Kosten abgegeben. — Der Scheide-, Saturations- und Pressschlamm sowie die beim Waschen der Rüben abfallende Erde bilden gute Düngemittel namentlich für die Rübenfelder und sollen bis zu 0,70 Mk. für 100 Kilogrm. bezahlt werden. Auch die Abfalllaugen der Elution werden zum Düngen verwendet. Rückstände von anderen Melasseentzuckerungsverfahren (namentlich dem Strontianverfahren) werden zu Schlempekohle verbrannt, die wegen ihres hohen Gehalts an kohlensaurem Kali guten Absatz findet.

Am Schluss des Betriebsjahres 1891/92 standen die Preise des Zuckers verhältnissmässig hoch, da die Bestände stark zusammengeschmolzen waren. Als im September die neuen Zucker auf den Markt kamen, gaben die Preise, wie fast immer um diese Zeit, etwas nach, wobei bemerkt werden muss, dass vom September ab in den ermässigten Zuckerpreisen auch die Aufhebung der Ausfuhrvergütung zum Ausdruck kommt. Während der Monate October bis Februar blieben die Preise fest, ohne jedoch wesentlich zu steigen. Erst vom März ab trat eine erhebliche Steigerung ein, da wegen ungünstigen Ausfalles der Colonialernte nur geringes Angebot vorhanden war, und England wie Amerika mit ihrem Bedarf hauptsächlich auf europäischen Rübenzucker angewiesen waren. Auch musste bei der grossen Trockenheit, die im Frühjahr 1893 fast in ganz Europa herrschte, befürchtet werden, dass in diesem Jahre die Ernte an Zuckerrüben nur schwach ausfallen werde. Die Rohzuckerfabriken konnten, da sie ihre ersten Produkte schon verkauft hatten, an dem grossen Preisaufschwunge in der zweiten Hälfte des Betriebsjahres nur noch mit ihren Nachprodukten theilnehmen; dieser kam hauptsächlich den Händlern und auch einigermaassen den Raffinerien zu gut, die vielfach ihre Vorräthe an Rohzucker nicht verarbeitet, sondern verkauft haben.

**Oesterreichs Zuckerindustrie (Mengen in Hektokilogrm.):**

| Ländergruppe | Fabriken im Betriebe | | | Rübenernte | | | Erzeugung | | | Verbrauch | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1892/93 | 1891/92 | 1890/91 | 1892/93 | 1891/92 | 1890/91 | 1892/93 | 1891/92 | 1890/91 | 1892/93 | 1891/92 | 1890/91 |
| Böhmen . . . . | 130 | 132 | 134 | 38 144 000 | 37 260 000 | 40 000 000 | 4 388 408 | 4 500 684 | 4 435 368 | 1 234 088 | 1 146 239 | 1 043 128 |
| Mähren, Schlesien, Niederöst. u. Galizien | 65 | 65 | 62 | 23 691 000 | 19 810 000 | 21 632 000 | 2 654 848 | 2 393 761 | 2 507 384 | 1 466 270 | 1 422 839 | 1 363 626 |
| Ungarn u. Bosnien . | 18 | 17 | 17 | 8 624 000 | 8 297 000 | 7 028 000 | 887 323 | 850 535 | 731 906 | 512 059 | 476 709 | 419 961 |
| Zusammen | 213 | 214 | 213 | 70 459 000 | 65 367 000 | 68 660 000 | 7 930 579 | 7 744 980 | 7 674 658 | 3 212 417 | 3 045 787 | 2 826 715 |

Niederlande. Statistik der Rübenzuckerproduktion nach Mittheilungen des Finanzministeriums. (Die Schätzung erfolgt in Kilogramm weissen trockenen Brotzuckers.)

| | 1893/94 | | 1892/93 | | 1891/92 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Zahl der Fabriken | Schätzung | Zahl der Fabriken | Schätzung | Zahl der Fabriken | Schätzung |
| September . . . | 5 | 349 000 | 12 | 670 000 | 2 | 103 000 |
| October . . . | 30 | 14 277 000 | 30 | 13 358 000 | 30 | 10 681 000 |
| November . . . | 30 | 19 327 000 | 30 | 17 297 000 | 30 | 15 801 000 |
| December . . . | 30 | 14 461 000 | 30 | 12 883 000 | 27 | 4 653 000 |
| Januar . . . . | — | 1 602 000 | — | 1 172 000 | — | 6 000 |
| Summa | — | 50 016 000 | — | 45 380 000 | — | 31 244 000 |
| i. Rohz. und Mctr. | | 600 000 | | 544 560 | | 374 928 |

Die Rübenzuckerproduktion in Dänemark betrug Pfunde:

| | Zucker, entsprechend dem Amsterdamer Stand. Nr. 19 oder heller | Zucker, dunkler als der Amsterdamer Standard Nr. 19 | Im Ganzen |
|---|---|---|---|
| 1888 . | 41 445 | 30 073 429 | 30 114 874 |
| 1889 . | 27 283 | 42 239 379 | 42 266 662 |
| 1890 . | 55 971 | 45 158 388 | 45 214 359 |
| 1891 . | 1 171 073 | 44 024 691 | 45 195 764 |
| 1892 . | 1 880 331 | 36 978 873 | 38 859 204 |

Die Ausfuhr von unversteuertem Rübenzucker stellt sich wie folgt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1888 . . . | 1 706 318 | 1891 . . . | 3 199 023 |
| 1889 . . . | 2 944 000 | 1892 . . . | 2 419 900 |
| 1890 . . . | 1 203 700 | | |

Einfuhr, Produktion und Verbrauch von Zucker in Italien.

| Jahr | Gesammteinfuhr (Raffinirter Zucker in Rohzucker umgerechnet) 100 Kilogrm. | Menge des im Inlande fabricirten Zuckers 100 Kilogr. | Einfuhr und Produktion zusammen 100 Kilogr. | Mittlerer Preis für 100 Kilogrm. Zucker, den Zoll eingerechnet Lire | Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung Kilogrm. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1882 . . . . . . | 820 432 | 1 630 | 822 062 | 118 | 2,869 |
| 1883 . . . . . . | 935 828 | 3 539 | 939 367 | 113 | 3,257 |
| 1884 . . . . . . | 964 857 | 7 223 | 972 080 | 108 | 3,349 |
| 1885 / 1886 } im Durchschn. | 1 047 032 | 1 526 | 1 048 558 | 93 – 105,25 | 3,577 |
| 1887 / 1888 } " " | 905 681 | 3 155 | 908 836 | 100,25—113,75 | 3,061 |
| 1889 . . . . . . | 782 055 | 6 356 | 788 411 | 113,75 | 2,630 |
| 1890 . . . . . . | 914 080 | 7 877 | 921 957 | 111,75 | 3,057 |
| 1891 . . . . . . | 844 288 | 14 610 | 858 898 | 111,75 | 2,830 |

In Schweden und Norwegen ist die Rübensteuer eingeführt (D. Handelsarch. 1893. 629). Die Zuckerproduktion betrug i. J. 1891/91:

| Fabriken | Verarbeitete Rüben | Ausbeute | | | | | | | Steuer |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | in Proc. vom Rübengewicht | | | | | |
| | | Rohzucker | Melasse | I. Produkt | II. Produkt | III. Produkt | zusammen | Melasse | |
| | Tons | | | | | | | | Kronen |
| Arlöf . . . | 44 822,7 | 4 981,3 | 896,4 | 8,79 | 1,97 | 0,34 | 11,10 | 2,00 | |
| Säbyholm . | 33 185,5 | 3 562,5 | 992,0 | 9,28 | 0,96 | 0,48 | 10,72 | 2,99 | |
| Staffanstorp . | 34 887,3 | 3 569,4 | 1082,6 | 9,10 | 1,08 | 0,05 | 10,23 | 3,10 | |
| Trelleborg . | 40 446,6 | 4 024,1 | 1200,0 | 8,62 | 1,03 | 0,30 | 9,95 | 2,97 | |
| Helsingborg . | 28 457,0 | 2 975,8 | 1052,1 | 8,01 | 1,60 | 0,85 | 10,46 | 3,70 | |
| Örtofta . . | 31 060,5 | 2 977,5 | 804,9 | 8,09 | 0,90 | 0,59 | 9,58 | 2,59 | |
| Jordberga . | 27 013,0 | 2 675,9 | 827,1 | 9,00 | 0,80 | 0,11 | 9,91 | 3,06 | |
| Kjeflinge . . | 20 191,8 | 2 076,1 | 772,1 | 8,70 | 1,16 | 0,42 | 10,28 | 3,82 | |
| | 260 064,4 | 26 842,6 | 7627,2 | 8,69 | 1,18 | 0,39 | 10,26 | 3,03 | 1909847,94 |

| Betriebsjahr | Zahl der im Betrieb befindlichen Fabriken | Saftstationen | | Verarbeitete Rübenmenge | Gewonnener raffinirter Zucker | Raffinirter Zucker aus Rübe | Gewonnener Zucker in Rohzucker ausgedrückt (im Verhältniss von 9:10 umgerechnet) Hektokilogrm. | | Rüben erforderlich zur Gewinnung v. 1 Hektokilogr. Rohzucker |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Zahl | Länge der Rohrleitungen in Kilom. | | Hektokilogr. | Proc. | ingesammt | für 1 Fabrik | |
| 1881—82 | 486 | 143 | 987 | 66 286 780 | 3 355 759 | 5,06 | 3 728 621 | 7 672 | 17,77 |
| 1882—83 | 497 | 142 | 1024 | 72 112 740 | 2 627 376 | 5,03 | 4 030 418 | 8 109 | 17,89 |
| 1883—84 | 483 | 137 | 982 | 73 109 230 | 4 060 076 | 5,55 | 4 511 196 | 9 340 | 16,25 |
| 1884—85 | 449 | 130 | 941 | 45 567 960 | 2 729 624 | 5,99 | 3 032 916 | 6 755 | 15,02 |
| 1885—86 | 413 | 112 | 879 | 33 854 390 | 2 650 845 | 7,83 | 2 945 383 | 7 132 | 11,42 |
| 1886—87 | 391 | 114 | 876 | 48 970 790 | 4 340 436 | 8,86 | 4 822 707 | 12 334 | 10,15 |
| 1887—88 | 375 | 99 | 829 | 36 146 320 | 3 447 447 | 9,54 | 3 830 497 | 10 215 | 9,44 |
| 1888—89 | 380 | 94 | 804 | 42 229 675 | 4 125 234 | 9,77 | 4 583 593 | 12 062 | 9,21 |
| 1889—90 | 373 | 96 | 811 | 66 760 518 | 6 993 658 | 10,48 | 7 770 731 | 20 833 | 8,59 |
| 1890—91 | 377 | 96 | 817 | 64 999 067 | 6 152 421 | 9,47 | 6 836 023 | 18 133 | 9,51 |
| 1891—92 | 368 | 95 | 813 | 56 288 044 | 5 778 214 | 10,27 | 6 420 237 | 17 446 | 8,76 |

| Betriebsjahr | Zahl der Fabriken mit | | | | | Zahl der | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pressen | Diffusion | Vacuen zum Kornkochen | offenen Pfannen | Osmose | Osmose-Apparate | Kammern | Dampfkessel |
| 1881—82 | 395 | 91 | 371 | 102 | 99 | 557 | 41 280 | 2 517 |
| 1882—83 | 285 | 111 | 388 | 98 | 109 | 623 | 45 684 | 2 590 |
| 1883—84 | 346 | 137 | 386 | 89 | 115 | 725 | 54 336 | 2 537 |
| 1884—85 | 290 | 159 | 372 | 69 | 154 | 1 085 | 74 783 | 2 375 |
| 1885—86 | 244 | 169 | 362 | 48 | 221 | 1 458 | 97 789 | 2 214 |
| 1886—87 | 173 | 218 | 357 | 32 | 289 | 1 884 | 149 086 | 2 112 |
| 1887—88 | 58 | 317 | 360 | 14 | 223 | 1 502 | 124 839 | 2 069 |
| 1888—89 | 33 | 347 | 372 | 8 | 39 | 316 | 29 867 | 2 112 |
| 1889—90 | 14 | 359 | 368 | 5 | 5 | 34 | 2 935 | 2 111 |
| 1890—91 | 10 | 367 | 375 | 2 | 1 | 4 | 400 | 2 135 |
| 1891—92 | 6 | 362 | 366 | 2 | 2 | 44 | 4 440 | 2 118 |

Spanien hat 19 Rohrzuckerfabriken, alle in der Provinz Malaga, welche 10000 Tonnen Zucker gewinnen. Diese werden aber wohl verschwinden müssen, da seit etwa 10 Jahren fast alljährlich Fröste im Winter die Rohrpflanzen zerstören. Von Rübenzuckerfabriken sind jetzt 14 vorhanden, davon 10 in der Vega von Granada, die älteste stammt aus dem Jahre 1882, einige existiren erst seit ein oder zwei Jahren. Die Produktion von Rübenzucker beträgt 18- bis 20000 Tonnen. Der Zuckerverbrauch Spaniens wird auf 110000 Tonnen geschätzt (5 bis 6 Kilogrm. der Kopf). (Magdeb. Ztg. 1893 Nr. 492.)

**Russlands Zuckerfabriken i. J. 1892/93.**

| Gouvernements: | Anzahl der Fabriken im Betriebe: Rübenzucker fabriken | | Raffinerien | | Zusammen | | Aus der Anzahl der im Betriebe befindlichen Fabriken sind: Diffusions- | | Press- | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1892/93 | 1891/92 | 1892/93 | 1891/92 | 1892/93 | 1891/92 | 1892/93 | 1891/92 | 1892/93 | 1891/92 |
| Südwestliche . . . . | 108 | 109 | 8 | 8 | 116 | 117 | 116 | 117 | — | — |
| Centrale . . . . . . . | 64 | 64 | 3 | 3 | 67 | 67 | 66 | 63 | 1 | 4 |
| Polen . . . . . . . . | 14 | 16 | 26 | 25 | 40 | 41 | 39 | 40 | 1 | 1 |
| zusammen im Europäischen Russland . . . . . | 186 | 189 | 37 | 36 | 223 | 225 | 221 | 220 | 2 | 5 |
| Ostsibirien . . . . . | — | 1 | 1 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — |
| überhaupt | 186 | 190 | 38 | 36 | 224 | 226 | 222 | 221 | 2 | 5 |

**Produktion und vorläufige Produktions-Schätzungen.**

| | 1893/94 | 1892/93 | 1891/92 | 1890/91 |
|---|---|---|---|---|
| Deutschland . | 1385000 | 1230000 | 1197000 | 1320000 |
| Oesterreich . | 825000 | 793000 | 774000 | 767000 |
| Frankreich . | 570000 | 581000 | 642000 | 685500 |
| Russland . . | 625000 | 450000 | 540000 | 520000 |
| Belgien . . | 220000 | 170000 | 165000 | 177000 |
| Holland . . | 70000 | 140000 (Holland und Andere Länder) | 120000 (Holland und Andere Länder) | 110000 (Holland und Andere Länder) |
| Andere Länder | 110000 | | | |
| | 3805000 | 3364000 | 3438000 | 3579500 |

Ein Vergleich der letzten 5 Jahre ergibt folgende Erzeugung in Rohzuckerwerth (Hektokilogrm. oder Metercentner):

| | Deutschland | Oesterr.-Ungarn | Frankreich |
|---|---|---|---|
| 1888/89 . . | 9904766 | 5177000 | 4583563 |
| 1889/90 . . | 12609157 | 7401473 | 7770731 |
| 1890/91 . . | 13355342 | 7674658 | 6836023 |
| 1991/92 . . | 11972806 | 7744980 | 6420237 |
| 1892/93 . . | 12303677 | 7930620 | 5815178 |

Aus der Verarbeitung und der Produktion berechnen sich folgende Ausbeuten:

| | Deutschland | | Oesterreich-Ungarn | | Frankreich | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Rübenbedarf zu 1 k Rohzucker | Rohzucker aus Rüben | Rübenbedarf zu 1 k Rohzucker | Rohzucker aus Rüben | Rübenbedarf zu 1 k Rohzucker | Rohzucker aus Rüben |
| 1888/89 . . | 7,96 | 12,55 | 9,38 | 10,65 | 9,21 | 10,85 |
| 1889/90 . . | 7,79 | 12,85 | 8,55 | 11,69 | 8,59 | 11,64 |
| 1890/91 . . | 7,96 | 12,55 | 8,95 | 11,17 | 9,51 | 10,52 |
| 1891/92 . . | 7,93 | 12,62 | 8,44 | 11,84 | 8,76 | 11,41 |
| 1892/93 . . | 7,95 | 12,56 | 8,98 | 11,26 | 9,41 | 10,62 |

Rübenanbauversuche in Grossbritannien (D. Zuckerind. 1893, 533).

Die Rübenzuckerindustrie in Nordamerika schilderte Paasche, M. Hollrung (Zft. Ver. Zuckerind. 1893, 798 u. 1005). Im vorigen Verwaltungsjahre wurden erzeugt: 367 752 306 Pfund Rohrzucker, 12 004 838 Pfund Rübenzucker, 1 136 286 Pfund Sorghumzucker und 145 000 Pfund Ahornzucker, zusammen 381 Mill. Pfund. Im laufenden Jahre sind nach vorläufiger Annahme erzeugt worden: 450 Mill. Pfund Rohrzucker, 27 083 322 Pfund Rübenzucker, 1 Mill. Pfund Sorghumzucker und 3 Mill. Pfund Ahornzucker, im Ganzen also etwa 481 Mill. Pfund. Die sechs nordamerikanischen Rübenzuckerfabriken lieferten (Pfund à 0,4536 Kilogrm.):

| | 1892/93 | 1891/92 |
|---|---|---|
| Norfolk . . . | 1 698 400 | 1 318 700 |
| Gr. Island . . | 2 100 100 | 1 415 800 |
| Lehi . . . . | 1 473 500 | 1 094 900 |
| Chino . . . . | 7 903 541 | 2 051 900 |
| Alvarndo . . . | 2 506 860 | 1 782 982 |
| Watsonville . . | 11 390 921 | 4 340 556 |
| | 27 083 322 | 12 004 838 |

Die New-Yorker Staats-Zeitung meint, es könne keinem Zweifel unterliegen, dass die Vergrösserung der Zuckerproduktion zum grossen Theil auf Rechnung der Zuckerprämie zu setzen ist.

In Japan kamen i. J. 1892/93 in der Fabrik Sapporo zur Verarbeitung etwa 700 000 Kilogrm. Rüben, welche in sechstägiger Arbeit ergaben:

14 700 Kilogrm. Zucker als erstes Produkt,
4 800 „ „ „ zweites „
7 200 „ „ „ Osmosezucker.

In der Fabrik von Mombetsu wurden verarbeitet 1 050 000 Kilogrm. Rüben und daraus gewonnen:

25 150 Kilogrm. Zucker als erstes Produkt und
2 850 „ Osmosezucker.

Rübenzuckerfabriken sollen nun auch in Persien gebaut werden.

### 3. Zucker aus Rohr und Sorghum.

Zuckerrohr aus Samen. Nach Tardien[1]) ist das Verfahren günstig, nach Jenmann[2]) und Keirsbilck[3]) aussichtslos.

Walzenpresse für Zuckerrohr von Ch. W. Guy (D. R. P. Nr. 66 230).

1) Sucrerie indig. 41 Nr. 8.
2) Sucrerie indig. 41 S. 27.
3) Journ. des fabr. de sucre 34 S. 11.

Diffusionsverfahren für Rohrzuckerfabriken bewährt sich nach Cambefort[1]), erfordert aber nach anderen Mittheilungen[2]) grössere Aufmerksamkeit als das alte Pressverfahren.

Die Herstellung von Sorghumzucker wird wenig günstig beurtheilt[3]).

Sorghumzuckersäfte enthalten nach O. Carr[4]) erhebliche Mengen Citronensäure, welche zur Bildung fester Krusten auf den Heizröhren der Verdampfapparate Veranlassung gibt und anscheinend theilweise in Aconitsäure übergeht.

## 4. Sonstige Zucker und Süssstoffe.

Abbau des Traubenzuckers untersucht A. Wohl[5]).

Die Birotation des Traubenzuckers. Nach B. Tollens[6]) ist die Birotation der gleich nach dem Auflösen des Traubenzuckers in Wasser untersuchten Lösung einem Traubenzuckerhydrate zuzuschreiben, denn die Wärmeentwicklung beim Eintragen von Traubenzuckeranhydrid in Wasser zeigt die Bildung einer Verbindung mit Wasser an, und diesem Hydrat kommt dann die Birotation zu.

Die Einwirkung des Baryts auf Glukose und Lävulose untersuchte H. Courtonne[7]), — L. Jesser[8]) die Einwirkung von Kalk und Alkalien auf Invertzucker und die Einwirkung von Basen auf Glukosen.

Die Zersetzung der Galaktose durch Kalkhydrat untersuchten H. Kiliani und H. Sanda[9]); letzterer stellt in seiner Inauguraldiss. folgende Schlusssätze auf:

I. Durch Einwirkung von Aetzkalk auf Galaktose in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht weit mehr Metasaccharin, als wenn man Milchzucker derselben Behandlung unterwirft.

II. Behufs Darstellung des Metasaccharins auf diesem Wege empfiehlt es sich, nach Beendigung der Reaction bei gewöhnlicher Temperatur die stark alkalische Lösung noch einige Stunden zum Kochen zu erhitzen und dann erst das Metasaccharin in Form seines Kalksalzes abzuscheiden.

III. Neben Metasaccharin entsteht unter diesen Bedingungen noch ein bisher unbekanntes Saccharin, das Parasaccharin. Dasselbe krystallisirt selbst zwar nicht, liefert aber ein gut krystallisirendes Barytsalz, welches auffallende Aehnlichkeit mit metasacchrinsaurem Baryum zeigt, so zwar, dass dieselben mitsammen krystallisiren. Hingegen krystallisiren parasaccharinsaures Calcium und Parasaccharinsäurephenylhydrazid im Gegensatz zu den analogen Verbindungen des Metasaccharins nicht.

---

1) Journ. des fabr. de sucre 34 S. 9.
2) Sugar Cane 25 S. 8 u. 456.
3) Sugar Cane 25 S. 299; Sucrerie indig. 41 S. 22.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. 15 S. 144.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 730.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1799.
7) Sucrerie indig. 41 S. 156.
8) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 239 u. 661.
9) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1649.

IV. Unter den gleichen Bedingungen, wie aus Gelaktose konnte Parasaccharin aus Dextrose nicht erhalten werden.

V. Parasaccharin gibt bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure $\alpha$-Aethylbutyrolacton, enthält also eine andere Kohlenstoffkette als die bereits bekannten Saccharine.

VI. Parasaccharin gibt bei Oxydation mit Silberoxyd keine Essigsäure und ausser anderen Verbindungen nur Glycolsäure.

VII. Metasaccharin wird in schwach schwefelsaurer Lösung zu einem Zucker reducirt, welcher jedoch nicht krystallisirt und auch kein normales Osazon bildet.

Dulcin und Sucrol. Einen neuen Süssstoff, den Para-Aethoxyphenylharnstoff beobachtete Berlinerblau schon 1884 (J. pr. Ch. 30. 97). Die technische Herstellung gelang erst nach dem neueren Verfahren (J. 1892. 463). Das so hergestellte Präparat wird jetzt von der Firma F. v. Heyden's Nachf. in Radebeul unter dem Namen „Sucrol" in den Handel gebracht. — Dasselbe Präparat bringt J. D. Riedel unter der Bezeichnung Dulcin in den Handel, welches nach dem Verfahren von H. Thoms[1]) hergestellt ist. Werden äquimolekulare Mengen von p-Phenetidin und Harnstoff bei 160° einige Stunden lang erhitzt, so erfolgt unter Ammoniakabspaltung die Bildung von p-Phenetolcarbamid. An Stelle des freien Phenetidins kann man auch das salzsaure Salz verwenden und dieses mit der äquimolekularen Menge Harnstoff zusammenschmelzen, um p-Phenetolcarbamid zu erhalten. Als Nebenprodukt entsteht hierbei Ammoniumchlorid:



$$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2\,.\,HCl} + CO<^{NH_2}_{NH_2} = CO<^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NH_2} + NH_4Cl$$

Auch beim Kochen der wässerigen Lösungen von salzsaurem Phenetidin und Harnstoff wird p-Phenetolcarbamid gebildet. Aber selbst bei Verwendung eines Ueberschusses an Harnstoff lässt sich bei diesen Reactionen die nebenhergehende Bildung des Disubstitutionsproduktes, des Diparaphenetolharnstoffs



$$CO<^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NHC_6H_4OC_2H_5}$$

nicht vermeiden.

Das Diparaphenetolcarbamid ist eine in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, bei 224° schmelzende Verbindung, welche im Gegensatz zum Monosubstitutionsprodukt nicht süss schmeckt. Dieses Diparaphenetolcarbamid lässt sich aber nahezu quantitativ in das p-Phenetolcarbamid überführen, wenn man äquimolekulare Mengen jenes und gewöhnlichen Harnstoffs im Autoclaven einige Stunden lang bei 160° erhitzt:



$$CO<^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NHC_6H_4OC_2H_5} + CO<^{NH_2}_{NH_2} = 2\,CO<^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NH_2}$$

Es findet gleichsam ein Ausgleich des einen Phenetidinrestes gegen eine Amidgruppe statt. — Thoms beschreibt das Dulcin als farblose Nadeln, die bei 173 bis 174° schmelzen. Den von Berlinerblau für das p-Phenetolcarbamid angegebenen Schmelzpunkt 160° hat Thoms

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 281 u. 550.

nicht bestätigt gefunden. Das Dulcin löst sich bei 15° in 800 Th. Wasser und wird von 50 Th. kochenden Wassers aufgenommen. In 90proc. Alkohol ist es 1 : 25 löslich. Erhitzt man Dulcin über seinen Schmelzpunkt, so wird es unter Ausstossung ammoniakalischer Dämpfe in Diparaphenetolcarbamid übergeführt. Als Merkmale der Reinheit kommen für das Dulcin die Farblosigkeit der Krystalle, der Schmelzpunkt und die Eigenschaft, sich in kalter concentrirter Schwefelsäure farblos zu lösen, in Betracht. — Dulcintabletten der Firma J. D. Riedel wiegen 0,25 Grm., enthalten den zehnten Theil an Dulcin, entsprechen also bei einer Süsskraft des Dulcins von 1 : 200 einem Stück Rohrzucker von 5 Grm. Für Diabetiker wird als Verdünnungsmittel des Dulcins Mannit benutzt. — Das Dulcin soll unschädlich sein.

Nach Neumann-Wender[1]) ergaben Schmelzpunktbestimmungen:

| | |
|---|---|
| Sucrol „Heyden" . . . . . . . . | 161 bis 162° |
| Dulcin „Riedel" . . . . . . . . . | 162° |
| Dulcin krystall. chemisch rein . . . | 172 bis 174°. |

Die Handelsprodukte scheinen somit noch ganz erheblich verunreinigt zu sein. Jedenfalls ist der von Thoms angegebene Schmelzpunkt der richtige. — Nach Hager[2]) erfordert 1 Th. Dulcin 700 Th. Wasser bei 15 bis 18°, 800 Th. Wasser bei 8 bis 10°, 25 Th. 90 Proc. oder 80 Th. eines 45proc. Alkohols bei mittlerer Tagestemperatur. 1 Th. Dulcin ist überdies in 460 bis 480 Th. Glycerin löslich. In 100 Th. Wasser lösen sich bei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 20° | 0,160 | Th. | Sucrol |
| 30° | 0,216 | " | " |
| 40° | 0,380 | " | " |
| 50° | 0,480 | " | " |
| 60° | 0,520 | " | " |
| 70° | 0,600 | " | " |
| 80° | 0,650 | " | " |

Die wässerige Lösung des Präparates wird durch längeres Stehen nicht verändert. Auch erleidet dieselbe beim Kochen keine Zersetzung. Beim Erhitzen des reinen Präparates auf 200° geht dasselbe unter Ausstossung ammoniakalischer Dämpfe in das sublimirbare Disubstitutionsprodukt über. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst ohne Färbung. Concentrirte, eine Spur salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, sowie rauchende Salpetersäure wirken unter Bildung eines orangegelben Nitroproduktes ein.

Zum Nachweis des Para-Phenetolcarbamids schlägt Berlinerblau[3]) folgende Reaction vor: Eine geringe Menge der Probe wird in einem Reagensrohr mit 2 bis 3 Tropfen reiner Carbolsäure und mit ebensoviel concentrirter, reiner Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die syrupöse, röth-

1) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 238.
2) Pharm. Post 1893 S. 233.
3) Pharm. Post 1893 S. 167.

lich bis roth gefärbte Flüssigkeit in ein halbvoll mit Wasser gefülltes Reagensglas eingegossen und mit jenem gut gemischt. Die völlig erkaltete Mischung wird dann entweder mit Natronlauge über- oder mit Ammoniak unterschichtet, beides so vorsichtig, dass sich die Flüssigkeiten nicht vermischen. Es bildet sich dann an der Grenze ein blauer Ring, der immer intensiver wird und einige Stunden anhält. Die Färbung theilt sich allmählich der ganzen Natronlauge, beziehungsweise dem Ammoniak mit. — Die Farbe bei Anwendung von Natronlauge spielt etwas in's Violette, die bei Ammoniak ist rein lazurblau. Die Reaction ist empfindlich, und man kann dieselbe, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, sogleich in denselben anstellen; im anderen Falle müssten die Lösungen vorher mit Aether ausgeschüttelt werden.

Versetzt man nach Neumann-Wender[1]) eine Spur des Präparates in einem kleinen Porzellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so tritt unter stürmischer Reaction die Bildung eines schön orangegelb gefärbten Nitroproduktes ein. Verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockene, so verbleibt im Schälchen ein lackartiger, orangegelber Rückstand, der mit ebensolcher Farbe im Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Versetzt man diesen Rückstand mit 2 Tropfen Acid. carbol. liquid., 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und mischt mit dem Glasstabe, so färbt sich das Gemisch intensiv blutroth. Die Farbe hält sich längere Zeit an der Luft, ohne zu verblassen. In Chloroform löst sich die Mischung mit prächtig rother Farbe auf; die Färbung verschwindet aber ziemlich rasch. Um Dulcin oder Sucrol in Getränken nachzuweisen, empfiehlt Morpurgo[2]) die zu untersuchende Flüssigkeit nach Zufügen von $^1/_{20}$ ihres Gewichtes Bleicarbonat bis zur Consistenz eines dicken Breies im Wasserbade zu verdampfen und den Rückstand mit Aether zu extrahiren. Das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene fast reine Präparat ist sowohl an seinem süssen Geschmack als auch mittels einer der oben angegebenen Reactionen zu erkennen.

Sowohl Dulcin als auch Sucrol besitzen einen rein süssen Geschmack, welche Eigenschaft dieselben vor dem Saccharin, welches bekanntlich einen mandelartigen Beigeschmack besitzt und nach längerem Gebrauch nur noch mit Widerwillen genommen wird, vortheilhaft auszeichnet. — Ueber die Versüssungskraft, die Süsse oder Dulcidität des Para-Phenetolcarbamid wird angenommen, dass dieselbe 200mal so gross ist als die des Zuckers. Neuere Versuche mit verschiedenen Personen, die längere Zeit vorher nicht geraucht und gegessen hatten und den Mund wiederholt mit destillirtem Wasser ausspülten, ergaben, dass reines krystallisirtes Dulcin, in destillirtem Wasser in der Kälte gelöst, etwa 175mal süsser ist als Rübenzucker. In der Verdünnung 1 Grm.: 40000 destillirtem Wasser schmeckt die Lösung noch süss, während Rübenzucker 1:250 derselben Flüssigkeit entspricht. — Ob die neuen Süssstoffe auch

1) Pharm. Post 1893 S. 269.
2) Selmi 1893 S. 87.

den Thieren süss schmecken, ist noch nicht entschieden. Insecten meiden dieselben beharrlich. Aehnliches wurde bekanntlich auch bei Saccharin beobachtet.

## Wein.

Rebenveredelungen bespricht N. Erdmann[1]; — die Biologie der Reblaus E. Rathay[2], desgl.[3] die californische Rebenkrankheit. Die Bestimmung des Kupfers in Mitteln gegen Peronospora u. dgl. beschreibt A. Bornträger[4].

Concentrirte Traubenmoste aus Italien hatten nach P. Kulisch[5] 60 bis 71 Proc. Zucker. Auffallender Weise gingen zwei Proben dennoch in Gährung über und enthielten sprossende Hefe. Der aus diesen Mosten nach dem Verdünnen hergestellte Wein hatte einen eigenthümlichen Rosinengeschmack, so dass die Einfuhr dieser concentrirten Moste aussichtslos erscheint.

Weingährung. A. M. Villon[6] hat die durch Untergährung erhaltenen Weine untersucht. Mit gewöhnlicher Hefe verläuft die Untergährung bei niederer Temperatur nur sehr träge. Eine gute Gährung wurde jedoch mit einer Hefe erhalten, die durch Züchtung in der Kälte an niedere Temperaturen gewöhnt war. Das Bouquet der erhaltenen Weine soll feiner sein als bei der gewöhnlichen Gährung.

Reine Hefen. J. Wortmann[7] stellte Gährungsversuche mit verschiedenen Weinhefen an. Der Einfluss der verschiedenen Heferassen auf die Bildung secundärer Bouquete und die Verschiedenheit dieser Bouquete je nach der Art der Hefe, ist darnach erwiesen und demnach ist es für die Praxis nicht mehr gleichgültig, welcher Art die angewandte Hefe ist, sondern, genügende Gährkraft unter allen Umständen vorausgesetzt, kommt es nun für die Praxis darauf an, besonders bei der Vergährung minderwerthiger Moste eine solche Hefe zu verwenden, welche erfahrungsgemäss gute secundäre Bouquetstoffe liefert.

Die Einführung von Reinhefe bei der Weinbereitung empfiehlt auch Aderhold[8]. (Vgl. J. 1893. 835.)

Hefezusatz zu Traubenmost. K. Rudsky[9] findet, dass der Zusatz von Hefe die Gährung rascher verlaufen lässt, dass dem Weine dadurch schädliche Einflüsse ferngehalten und dass der Geschmack ein besserer wird. Der Wein mit Hefe war bereits bei Beendigung der Gährung klar, während der andere ganz trübe war.

---

1) Weinlaube 1893 S. 421.
2) Weinlaube 1893 S. 423.
3) Weinlaube 1893 S. 217.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 517.
5) Weinbau u. Weinhandel 1893 S. 212.
6) Bullet. soc. chim. 9 S. 605.
7) Landw. Jahrb. 21 S. 901; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 209.
8) Weinlaube 1893 S. 494.
9) Weinlaube 1893 S. 222.

Zur Gewinnung der bei der Mostgährung entweichenden Bouquetstoffe füllte A. dal Piaz[1]) den hydraulischen Gährspund mit reinem Spiritus, so dass alle Kohlensäure hindurchstreichen musste. Einige Weine lieferten ein sehr feines Bouquet, welches zur Verbesserung von gewöhnlichem Cognac geeignet war, andere Traubensorten gaben aber unangenehm riechende Stoffe an den Spiritus ab.

Zur Herstellung von Rothwein lässt Debonno den Most wie gewöhnlichen weissen Most (also ohne Trester) vergähren; nach der vollendeten Gährung wird dann der so entstandene weisse Wein mittels Zufügung der aus den zurückgebliebenen Trestern erhaltenen Farbe in Rothwein verwandelt. K. v. Rudsky[2]) empfiehlt das Verfahren.

Weinbau in der Gironde beschreibt K. Pietschmann[3]). Erster Repräsentant der feinsten Sauternes-Weine ist Château-Yquém, hier der „Grand premier crus“ genannt, und oft als das erste Gewächs der Welt bezeichnet; neben diesem gibt es noch zahlreiche Châteaux, deren Produkte aber diesem an Güte nicht gleichkommen. Man beginnt mit der Lese nicht früher, bis die Trauben edelfaul geworden, die Hülsen morsch und der Flüssigkeitsgehalt sich auf etwa die Hälfte reducirt hat. Im Château-Yquém hat man den Versuch gemacht, wie viel man durch dieses Hängenlassen an Quantität des Ertrages verliert; es zeigte sich, dass dabei $^{6}/_{7}$ verloren gehen. Die gelesenen Trauben kommen nach der Lese in Bottiche und werden mit den Füssen zertreten, vermaischt; es gibt wohl auch Maschinen, aber sie werden hier nur selten angewendet. Sind alle Trauben gemaischt, so werden sie in Pressen gefüllt. Das Pressen findet immer in der Nacht statt. Im Allgemeinen wird am ersten Tage dreimal gepresst. Nach dem ersten und zweiten Pressen wird die fast trockene Maische mit dem sog. „marcus“ in Stücke geschnitten, aufeinander gelegt und nochmals gepresst. Am zweiten Tage presst und schneidet man dreimal. Ist die Maische ausgiebig, was hier fett (grasse) genannt wird, so schneidet man noch am dritten Tage dreimal und presst sie; ist sie mager, so entfernt man sie am zweiten Tage. Zu Château-Yquém gibt es im Ganzen 24 Pressen. Am ersten Tage sind 12 grosse Pressen mit älterem und schwächerem System in Thätigkeit, welchen 12 kleine Mabillepressen gegenüberstehen, die mit grosser Kraft noch die letzten Tropfen auspressen. Ist die Maische am ersten Tage fast trocken, so wird sie geschnitten und kommt am zweiten Tage auf die kleinen Pressen. Der ausgepresste Most kommt in die Barriques und wird der Gährung überlassen. Die verwendeten Fässer sind ganz neu; sie werden schon vor der Lese sorgfältig vorbereitet. Man brüht sie jeden Tag mit heissem Wasser aus, spült sie dann mit kaltem nach und gibt, bevor man sie an den Platz stellt, noch 0,5 Liter guten Armagnac hinein. Ist der Most in die Fässer gefüllt, so stellt man diese in den Gährraum, das ist ein Halbkeller mit einer con-

1) Weinlaube 1893 S. 338.
2) Weinlaube 1893 S. 506.
3) Weinlaube 1893 S. 364.

stanten Temperatur. Man sucht dem Moste möglichst gute Gährungsbedingungen zu geben, eine warme, womöglich constante Temperatur. In schlechten Jahren ist das Mittel nach Baumé 12°, gibt 1,090 nach Oechsle oder 21,5° nach Balling oder 18,2 Proc. Zucker Klosterneuburger Mostwaage; es kommt auch vor, dass manche bis auf 11° oder 10° Baumé herabgehen, doch selten. Wenn das Mittel 14° (d. i. 21 Proc. Zucker Klosterneuburger Mostwaage) beträgt, kann der Wein gut werden, hat er 16° (d. i. 24,7 Proc. Zucker nach der Klosterneuburger Mostwaage) nach Baumé, so kann er vorzüglich werden. Es kommt auch vor, dass man einen Most mit 25 bis 26° Baumé erreicht, doch selten (z. B. 1869). Die Lesezeit übt einen grossen Einfluss auf das Produkt; ist das Wetter während der Lesezeit warm, so steigt gleich der Procentgehalt um 2 bis 3° Baumé. — Als die Bekämpfung der Peronospora mit Kupfervitriol zum ersten Male in den dortigen Weingärten vorgenommen wurde, zeigte es sich, dass die Trauben nicht edelfaul werden wollten. Es stellte sich heraus, dass das Kupfersulfat auch gegen den Edelfäulepilz (Botrytis cinerea) zerstörend wirkt. Man war dann gezwungen, die Trauben viel länger hängen zu lassen, und thut es auch jetzt, bis die zerstörende Wirkung des Kupfervitriols verschwunden ist. — Der hohe Zuckergehalt des Mostes bewirkt eine langwierige Gährung. Die Fässer werden nicht ganz angefüllt, man lässt vielmehr 8 bis 10 Centim. Raum, damit der Wein nicht überläuft, wenn er steigt. Als Gährspunde benützt man eigene Spunde aus Thon oder Fayence, die eine Oeffnung haben, wo die Kohlensäure entweichen kann, aber keine Vorrichtung, um den Lufteintritt zu hindern. Hat die Gährung nachgelassen, so gibt man Glasspunde darauf. Ist die Gährung vorüber, was erst zu Ende Februar der Fall ist, zieht man das erste Mal ab, zum zweiten Male Ende Mai; der dritte Abzug erfolgt Anfangs August, der vierte im October. Im zweiten Jahre wird nur dreimal abgezogen: Ende Februar, im Juni und zum dritten Male im October. Die im zweiten Jahre noch süssen Weine mit einem verhältnissmässig schwachen Alkoholgehalt, d. h. unter 14°, müssen viermal abgezogen werden, um sie viel mit der Luft in Berührung zu bringen, wodurch die Nachgährung beschleunigt, andererseits aber durch die stärkere Gährung mehr Lager gebildet wird. In den weiteren Jahren zieht man sie, bis zum Flascheneinfüllen, dreimal im Jahre ab, und wenn sie eine Neigung zum Gähren haben, viermal. Die Weissweine werden immer mit dem Spunde nach oben gehalten und regelmässig aufgefüllt. Bis zum ersten Abzug werden sie nach der stürmischen Gährung zweimal in der Woche aufgefüllt, später aber nur einmal. Als Auffüllwein nimmt man gewöhnlich den Lagerwein oder einen geringen Wein, oft den Wein vom Queue. Der Wein, den man vom Lager gewinnt, ist, wenn er gut behandelt wird, noch ganz vorzüglich, ja er übertrifft oft an Güte den Wein der letzten Auslesen, weil die Weine der ersten Auslesen mehr Lager geben. — Es ist schwierig, diese Weine klar zu bekommen, und weil es von grosser Wichtigkeit ist, dieselben frei von Fermenten zu haben, bevor man sie zum Auffüllen der schon fertigen Weine verwendet, müssen sie

sehr sorgfältig behandelt werden. Um den reinen Wein vom Lager zu trennen, füllt man das Fass nicht ganz auf und schwefelt stark; dadurch wird die Gährung aufgehalten, das Lager setzt sich und der reine Wein steigt auf. Nun zieht man mit einem Glasheber den reinen Wein vorsichtig ab. In dem Glasheber kann man ganz deutlich beobachten, ob der abgehende Wein klar oder trüb ist; geht er trüb ab, so hebt man den Heber etwas, das Ende desselben kommt dann in eine Schicht, wo der Wein klar ist, und dieser geht durch den Heber ab. Das zurückbleibende Lager kommt in Leinensäcke und wird ausgepresst. Den klaren Wein behandelt man dann wie gewöhnlich; man macht ihn klar durch öfteres Abziehen. — Die Klarhaltung stark süsser Weine oder von Süssweinen mit grossem Alkoholgehalte ist nicht schwierig. Anders ist es mit den halbsüssen Weinen, die nicht den hinreichenden Alkoholgehalt haben, um den Wein vor der Gährung zu schützen. Das Geheimniss der dortigen Weinbereitung besteht in einer gut durchgeführten Hauptgährung und in der sorgfältigsten Entfernung aller Fermente und stickstoffhaltigen Substanzen, welches allein durch das öftere Abziehen und durch mässig starkes Schwefeln erreicht wird. — Ein Wein, der etwas Zucker besitzt und nicht hinlänglich viel Alkohol hat, ist immer in Gefahr, in Gährung zu gerathen, wenn sich die betreffenden Gährungsorganismen und die Substanzen darin befinden, die ihnen zur Nahrung dienen. Die jungen Weine, die ihre Hauptgährung beendet, werden in Fässer abgezogen, die man zuvor stark geschwefelt. Durch den Einfluss der Schwefligsäure wird die Gährung für einige Zeit stumm gemacht; es scheidet sich dann die Schwefligsäure langsam aus und bildet sich Schwefelsäure, sei es in Verbindung mit Kalk oder Kali. Gährt der Wein nicht mehr, so setzt sich Alles, was schwerer ist, ab, auch die Gährorganismen und ein Theil der stickstoffhaltigen Substanzen; der Wein wird ziemlich klar, enthält aber immer noch Gährpilze und deren Nahrungsbestandtheile; er geräth, wenn die Schwefligsäure verschwunden und die sonstigen Gährungsbedingungen vorhanden sind, von Neuem in schwache Gährung. Sobald man das bemerkt, zieht man sofort wieder in entsprechend geschwefelte Fässer ab, worauf die Gährung verstummt und sich wieder ein Lager bildet. So gelangt man allmählich zu demselben Punkte wie beim Pasteurisiren; der Wein wird frei von Fermenten, aber auch von stickstoffhaltigen Substanzen, die ihnen zur Nahrung dienen. — Je älter der Wein wird, desto weniger Schwefel hat man nöthig, und im vierten Jahre kann man annehmen, dass der Wein frei von Fermenten, aber auch frei von allen stickstoffhaltigen Substanzen ist. Um die Ausscheidung der letzteren zu beschleunigen, werden die Weine geschönt und benützt man zu diesem Zwecke Hühnereiweiss. Man schönt die Weine gegen das Ende des dritten Jahres mit 8 bis 10 Eiern pro Barrique, lässt dann den Wein 20 bis 30 Tage liegen und zieht denselben bei einer ruhigen Temperatur ab. Von dieser Zeit an darf man sie nur mit Weinen auffüllen, die schon selbst völlig reif sind. Am Ende des vierten Jahres ist der Wein klar und haltbar und kann in Flaschen abgezogen werden.

Klosterneuburger Mostwaage. L. Weigert[1]) gibt Tabellen zur Berechnung des Zucker- bez. des zu erwartenden Spiritusgehaltes.

Zur Conservirung des Weines verwendet man in Algier auch Sulfo-$\beta$-naphtol, Abrastol, beziehentlich die Calciumverbindung $(C_{10}H_7SO_4)_2Ca.2H_2O$, Asaprol genannt. Sinibaldi[2]) schüttelt die zu untersuchende Weinprobe mit Amylalkohol aus. Eisenchlorid färbt die Lösung von Sulfo-$\beta$-naphtol blau.

Zusammensetzung altserbischer und macedonischer Weine. Analysen von B. Anovic[3]).

Nachweis von denaturirtem Spiritus im Wein bespricht K. Portele[4]).

Schwefligsäure, zusammengesetzte Aether und Glycerin im Wein. W. Seifert[5]) konnte weder bezüglich des Geschmackes und Geruches der Weine, noch bezüglich der verwendeten Hefearten eine gewisse Beziehung zu den gefundenen Esterzahlen für flüchtige Ester finden; fand im Gegentheile bei dem mit der geringwerthigsten Hefe Saccharomyces appiculatus vergohrenen Weine, welchen ich schon einmal bei der Besprechung der schwefligen Säure angeführt habe, für flüchtige Ester eine viel höhere Zahl als Schmitt bei den feinsten Cabinetsweinen gefunden.

Mostuntersuchungen bespricht B. Haas[6]).

Chemische Zusammensetzung der Moste und Weine des preussischen Weinbaugebiets. Ausführliche Untersuchungen und zahlreiche Analysen von P. Kulisch[7]).

Extractbestimmung in Wein nach Th. Wetzke und J. Nessler[8]) und J. A. Müller[9]), — Beurtheilung von Süssweinen bespricht B Fischer[10]).

Polarimetrische Untersuchung von Mosten und Süssweinen bespricht A. Bornträger[11]), A. Malbot[12]) das Rotationsvermögen algerischer Traubenmoste.

Weine von amerikanischen Reben in Rumänien aus den Pepinièren von Zintea untersuchte C. Roman[13]).

---

1) Weinlaube 1893 S. 230.
2) Monit. scient. 1893 S. 842.
3) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 313.
4) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 357.
5) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 125 u. 147; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 595.
6) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 17.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 473 u. 568.
8) Chemztg. 1893 S. 836 u. 878.
9) Bullet. soc. chim. 9 S. 6.
10) Pharm. Ztg. 1893 S. 211.
11) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 599.
12) Bullet. soc. chim. 9 S. 70.
13) Weinlaube 1893 S. 16.

Mannithaltiger Wein. P. Carles[1]) bestreitet entschieden, dass Traubenwein nennenswerthe Mengen Mannit enthalte, wenn er nicht mit Feigenwein versetzt sei.

Löslichkeit von Blei in Süsswein nach J. Stern und J. Fränkel[2]). — Fremde Farbstoffe im Wein bespricht Marouby[3]).

Obstwein. Bei der Werthschätzung des Obstes für die Weinbereitung ist nach A. Truelle[4]) besonders der Zuckergehalt wichtig, welcher z. B. bei den Aepfeln $^8/_{10}$ des Preises bestimmen soll. In zweiter Linie steht beim Apfelmost das Tannin, welches darin eine sehr wichtige Rolle spielt, denn es ist vielleicht das beste natürliche Conservirungsmittel desselben (vgl. J. 1893. 840).

Obstmoste untersucht L. Weigert[5]).

Kostprobe von Apfelweinen ergab nach L. Weigert[6]) dass selbst gute Wirthschafts- und Tafelsorten nicht immer gerade auch gute Apfelweine geben müssen, und dass vom Aroma des Apfels im Apfelweine nichts zu spüren ist. Dieses scheint von anderen Verhältnissen abzuhängen.

Das luftdicht verschlossene, zur Herstellung schäumender Getränke durch Gährung dienende Gefäss von A. Bruns und F. Neubert (D. R. P. Nr. 66 579) hat eine nach oben sich verjüngende Form, wodurch das Ansetzen von Hefe an die Wandungen verhindert werden soll.

## Bierbrauerei.

**Gerste und Malz.** Gersteanbauversuche bespricht E. v. Eckenbrecher[7]). — Bestimmung der Keimfähigkeit der Gerste. Nach Rehak[8]) erscheint es für die Bedürfnisse der Praxis nicht als nothwendig, eine jede Gerste auf ihre Keimfähigkeit zu prüfen. Solche Gersten, die in Bezug auf Keimfähigkeit verdächtig sind, was nach Farbe, Geruch und Feuchtigkeit zu erkennen ist, sind unbedingt zu prüfen und hängt es von Umständen ab, ob die Keim- oder Embryoprobe anzuwenden sei.

Die Gerste im Jahre 1891, 1892 und 1893 bespricht ausführlich E. Prior[9]). Für 1892 betrug z. B. der kleinste (k), grösste (g) und Mittelwerth (m) der bayerischen Gersten nach Kreisen geordnet:

---

1) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 22 u. 71.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 579.
3) Bullet. soc. chim. 9 S. 13.
4) Weinlaube 1893 S. 2.
5) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 452 u. 468.
6) Obstgarten 1893 S. 27.
7) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 218.
8) Allgem. Zeitschrift f. Bierbr. 1893 S. 550.
9) Bayer. Brauer-Journ. 1892 S. 613; 1893 S. 351, 360 u. 505.

| | | Unterfranken | Mittelfranken | Oberfranken | Oberpfalz | Schwaben | Rheinpfalz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 Körner wiegen Grm. | k | 40,297 | 39,690 | 43,009 | 41,243 | 39,818 | 33,371 |
| | g | 49,114 | 52,927 | 46,094 | 50,094 | 49,195 | 45,157 |
| | m | 44,422 | 46,957 | 44,584 | 44,277 | 43,491 | 40,844 |
| 1 Hektoliter wiegt Kilogrm. | k | 66,38 | 64,08 | 67,50 | 65,38 | 62,33 | 59,83 |
| | g | 71,63 | 77,00 | 70,00 | 66,63 | 68,00 | 65,75 |
| | m | 68,70 | 68,26 | 68,25 | 66,19 | 64,91 | 63,52 |
| Mehlige Körner Proc. | k | 2,2 | 0,0 | 0,0 | 8,4 | 0,0 | 0,0 |
| | g | 17,2 | 20,8 | 11,8 | 36,2 | 15,4 | 5,0 |
| | m | 6,5 | 3,8 | 4,5 | 20,8 | 4,2 | 2,2 |
| Halbmehlige Körner Proc. | k | 56,2 | 59,2 | 54,0 | 54,2 | 48,6 | 68,2 |
| | g | 84,2 | 86,8 | 75,4 | 78,0 | 86,8 | 81,8 |
| | m | 71,3 | 69,0 | 63,3 | 66,4 | 70,7 | 74,5 |
| Speckige Körner Proc. | k | 4,4 | 6,0 | 19,0 | 9,6 | 6,2 | 16,4 |
| | g | 39,8 | 37,4 | 46,0 | 17,8 | 50,2 | 31,8 |
| | m | 22,2 | 27,2 | 32,2 | 12,8 | 25,0 | 23,2 |
| Keimungsenergie Proc. | k | 86,5 | 76,1 | 88,4 | 80,0 | 82,0 | 94,5 |
| | g | 99,6 | 100,0 | 99,1 | 99,2 | 99,3 | 96,7 |
| | m | 97,1 | 95,1 | 93,2 | 93,7 | 95,2 | 95,4 |
| Keimfähigkeit Proc. | k | 95,0 | 90,1 | 95,8 | 91,9 | 87,6 | 97,7 |
| | g | 99,8 | 100,0 | 99,5 | 99,7 | 99,9 | 98,7 |
| | m | 99,0 | 99,3 | 98,4 | 97,3 | 97,8 | 98,3 |
| Wasser Proc. | k | 12,85 | 12,89 | 14,06 | 15,59 | 13,22 | 12,76 |
| | g | 15,86 | 16,57 | 14,79 | 16,81 | 16,79 | 14,66 |
| | m | 14,36 | 14,38 | 14,39 | 15,95 | 15,34 | 13,86 |
| Stickstoff Proc. | k | 1,18 | 1,27 | 1,34 | 1,20 | 1,25 | 1,25 |
| | g | 1,48 | 1,62 | 1,60 | 1,44 | 1,58 | 1,45 |
| | m | 1,35 | 1,42 | 1,42 | 1,34 | 1,37 | 1,33 |
| Mineralstoffe Proc. | k | 2,09 | 1,94 | 2,19 | 2,19 | 2,12 | 2,45 |
| | g | 2,48 | 2,53 | 2,40 | 2,45 | 2,51 | 2,60 |
| | m | 2,26 | 2,32 | 2,32 | 2,35 | 2,35 | 2,52 |
| Phosphorsäure Proc. | k | 0,66 | 0,66 | 0,82 | 0,83 | 0,73 | 0,79 |
| | g | 0,93 | 0,99 | 0,91 | 0,90 | 0,95 | 0,89 |
| | m | 0,78 | 0,86 | 0,87 | 0,85 | 0,82 | 0,83 |

Imperialgerste im tiroler Kaisergebirge bespricht R. Braungart[1]).

Gerste von 1893 untersuchten in der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München[2]) Fuchs, J. Jais und Mederer.

| | Wassergehalt | In Proc. der Trockensubstanz | | Hektolitergewicht | Gewicht von 100 Körnern |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Stickstoff | Stärke | | |
| | | | | Kilogrm. | Grm. |
| Bayerische G. Pfälzer . | 14,03 | 1,826 | 68,85 | 69,7 | 47,480 |
| „ „ „ . | 14,51 | 2,346 | 63,41 | 70,6 | 51,492 |
| „ „ Franken . | 14,88 | 2,371 | 64,60 | 68,7 | 44,700 |
| „ „ Schwaben | 15,53 | 1,990 | 68,50 | 68,5 | 48,360 |
| Elsässische Gerste I . . | 13,70 | 1,931 | 66,66 | 69,0 | 45,610 |
| „ „ II . . | 16,20 | 1,74 | 64,80 | 69,0 | 48,350 |
| „ „ III . | 13,72 | 1,815 | 67,90 | 68,5 | 43,935 |
| „ „ IV . | 13,26 | 2,20 | 62,71 | 69,0 | 47,695 |
| Hessische Gerste I . . . | 13,82 | 2,31 | — | 70,6 | 48,352 |
| „ „ II . . | 14,1 | 1,882 | — | 71,4 | 48,050 |
| „ „ III . . | 14,33 | 1,909 | 67,55 | — | 46,910 |
| „ „ IV . . | 14,57 | 2,016 | 63,75 | 69,7 | 47,910 |
| Französ. G. Champagne | 12,83 | 2,013 | 69,62 | 67,8 | 38,700 |
| „ „ Sarthe I . . | 14,30 | 1,93 | 67,55 | 69,4 | 45,195 |
| „ „ „ II . | 13,06 | 1,889 | 67,25 | 68,7 | 44,145 |
| „ „ „ III . | 13,17 | 2,09 | 66,42 | 67,6 | 46,275 |
| „ „ Berry . . . | 12,45 | 2,175 | 65,94 | 68,0 | 44,645 |
| „ „ Vienne . . | 13,80 | 2,101 | — | 69,4 | 51,549 |
| „ „ Tours . . . | 12,92 | 2,109 | 68,25 | 69,7 | 50,675 |
| Mährische G. Auspitz . | 13,15 | 1,628 | 68,84 | 68,3 | 43,050 |
| „ „ Hradisch . | 14,00 | 1,570 | 70,29 | 68,7 | 44,805 |
| Norddeutsche G. Magdeb. (Chevalier) | 14,15 | 1,686 | — | 70,9 | 44,835 |
| „ „ | 14,30 | 1,588 | — | 70,1 | 46,353 |
| „ „ | 14,37 | 1,940 | — | 69,0 | 42,040 |
| „ „ | 15,04 | 1,649 | — | 68,7 | 44,232 |
| Ungarische G. Vesprim | 13,33 | 1,509 | 69,05 | 70,4 | 40,940 |
| „ „ Neutra I | 13,51 | 1,505 | — | 68,5 | 42,190 |
| „ „ Raab . . | 12,80 | 1,525 | 69,10 | 69,2 | 41,560 |
| Slovakische G. Tyrnau I | 12,96 | 1,485 | 69,58 | 68,0 | 42,03 |
| „ „ „ II | 12,88 | 1,471 | 71,16 | 70,6 | 42,44 |

Gersten-Weich- und Waschapparat von J. Ph. Lipps (D. R. P. Nr. 71 244) ist mit Rührwerk versehen. — Quellcontrolapparat von F. J. Kislinger (D. R. P. Nr. 70 293).

Kühlluftreiniger für Malztennen von R. Papperitz (D. R. P. Nr. 64 411). — Grünmalzwendeapparat von G. Elsner (D. R. P. Nr. 69 693).

---

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 468.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 341, 373 u. 425.

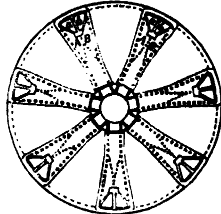
Keimfähigkeit der Gerste untersuchte H. Wichmann [1]). Darnach sind die Resultate der vor vollständiger Nachreife der Gerste vorgenommenen Keimproben für die Beurtheilung einer Gerste als Brauwaare werthlos; dieselben können nur dazu dienen, den richtigen Zeitpunkt für den Beginn der Mälzung zu bestimmen. Die Gerste bedarf einer Samenruhe, während der die Keimfähigkeit steigt. Längere Lagerung begünstigt die Gleichmässigkeit und Schnelligkeit des Keimprocesses; die Differenz zwischen Keimungsenergie und Keimfähigkeit wird geringer, und die Gerstenkörner keimen rascher an. Auch bei guter Lagerung nimmt nach einer gewissen Zeit die Keimfähigkeit ab, während die Keimungsenergie noch wächst. Der hohe Wassergehalt frischer Gerste als solcher ist nicht die Ursache der auffallend ungünstigen Keimfähigkeit, sondern die ungenügende Reife. Gerste mit hohem Wassergehalte zeigt nach längerer Lagerung eine bedeutende Zunahme der Keimfähigkeit, auch wenn bei der Lagerung eine erhebliche Verminderung des Wassergehaltes nicht erfolgen konnte.

Die Keimtrommel zur Malzerzeugung der Berliner Aktiengesellschaft für Eisengiesserei (D. R. P. Nr. 67870) ist durch radiale Wände in mehrere Abtheilungen geschieden, von denen jede unabhängig von den anderen mit den zweckentsprechenden Luftstromarten gespeist werden kann, um die Gerste in soviel einzelnen Stadien keimen lassen zu können, als dieselbe zur vollständigen Auflösung Tage braucht, so dass man jeden Tag frisches Grünmalz bei Verwendung von nur einer

Fig. 133.



Fig. 134.



Keimtrommel fertig hat. Der Lufteintritt bezw. -austritt wird durch am Umfange und an der Mittelachse angeordnete Kanäle *a b* (Fig. 133 u. 134), Vertheilungskammern *A B* und Steuerschieber *S* in der Weise vermittelt, dass die Luft nur in die von den entsprechenden Austrittskanälen durch eine Malzschicht geschiedenen Kanäle eintreten kann.

Erwärmung des Keimgutes in der Tennenmälzerei bespricht O. Kleinke [2]). Geile Wurzelkeime sind eine einem jeden Junghaufen eigenthümliche Erscheinung. Sie zeichnen sich hier durch Substanz- und Wasserreichthum aus, wofür die ursächlichen Bedingungen in der individuellen Beschaffenheit der Keimlinge und den günstigen Wasser-,

1) Mittheil. d. österr. Versuchsst. f. Brauerei Heft 5.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 134 u. 270.

Nahrungs- und Temperaturverhältnissen zu suchen sind. Geile Wurzelkeime treten ferner in bestimmten Fällen im nassen, erst eben spitzenden oder brechenden Haufen auf. Ihre Entstehung erheischt Feuchtigkeit und niedrige Temperatur innerhalb des Haufens und Keimlinge, welche eine bereits vorgeschrittene Lebensfähigkeit besitzen. Die hierher gehörigen Wurzelkeime sind reich an Wasser, aber arm an Substanz. Der Grund zu diesen lediglich wässerig-geilen Wurzelfäden kann nur im Quellstock gelegt werden.

Das Auswachsen des Malzes untersuchten Krischker und Czerny[1]). Durch den Auswuchs entsteht ein Verlust an Extract; im vorliegenden Falle betrug dieser Verlust bei durchweg ausgeschossenem Malze 0,86 Proc. Durch den Auswuchs wird der Zuckergehalt des Extractes erhöht; im vorliegenden Falle war in dem Extracte aus den ausgewachsenen Körnern 1,27 Proc. mehr Zucker als in jenem aus den normal (obzwar sehr lang) gewachsenen Körnern. In der Praxis ist also der lange Blattkeim ein wesentlicher Factor bei der Erzeugung des sogenannten „Süssmalzes“, denn selbst beim Schiessen wird der Zuckergehalt noch erhöht. Sehr auffallend ist der Einfluss der Blattkeimlinge bei sonst gleichen Darrverhältnissen auf die Farbe und das Aroma des Malzes; je länger der Blattkeim, desto dunkler und aromatischer sind die Würzen. Der Unterschied in der Farbe und dem Aroma ist deutlich, obzwar der Blattkeim in dem normal gewachsenen Malze auch sehr stark, meistens bis zur ganzen Keimlänge, entwickelt war. Bei gewöhnlichen Malzen, in denen die normal gewachsenen Blattkeime kürzer sind, ist der Unterschied in der Farbe und im Aroma der regelmässig und übermässig gewachsenen Keime noch viel auffallender. Die Farbenunterschiede der Würzen und der trocknen Keime bei den normal gewachsenen und ausgeschossenen Malzen scheinen in einer gewissen Wechselseitigkeit zu stehen. Das normal gewachsene Malz lieferte nach dem Abdarren dunkle Keime, beim Vermaischen aber eine lichte Würze; das ausgeschossene Malz ergab dagegen lichte Keime und eine dunkle Würze.

Die Bildung des Rohrzuckers während der Keimung der Gerste bestätigt Lindet[2]).

Für Tennenmälzerei empfiehlt O. Reinke[3]) ebenfalls künstliche Lüftung, wie bei der Trommelmälzerei, welche sich auch für Weizenmalz bewährt. — Lehmann empfiehlt das Galland'sche System der Trommelmälzerei als vorzüglich.

Saladin's pneumatische Mälzerei untersuchte A. Schifferer[4]). Er findet, dass die Ausbeute von Malz aus Gerste durch Benutzung der nach dem Systeme Saladin eingerichteten pneumatischen Mälzerei gegenüber der Tennenmälzerei um 2 Proc. gesteigert wurde; ferner gab

---

1) Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 1893 Nr. 65.
2) Compt. rend. 1893; Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1359.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 690 u. 765.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 374.

das „pneumatische Malz“ im Sudhause eine um 1 Proc. höhere Ausbeute als das „Tennenmalz“.

Malzwendevorrichtung von J. A. Saladin (D. R. P. Nr. 68 029). Die schraubenförmige Wendeschaufel $C$ (Fig. 135) trägt auf ihrer Achse eine Anzahl Zerstäuber $T$, welche in Schraubengangform angeordnet sind, und durch welche Luft oder Wasser oder beides zugleich während des Wendens in den Malzhaufen eingeführt wird.

Fig. 135.

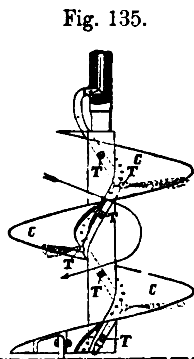
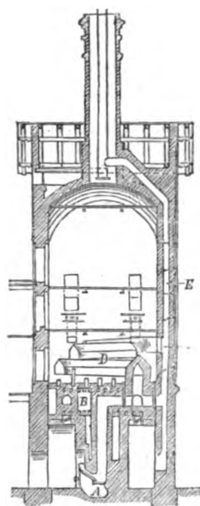



Fig. 136.




Die Malzdarre von J. Bayer (D. R. P. Nr. 67 200) besitzt eine lenkbare Vor- und Rohrsau, bei welcher einerseits die Vorsau $B$ (Fig. 136) mit dem Fuchs $E$, andererseits die Feuerung $A$ mit der Rohrsau $D$ in directer Verbindung steht, um beim Vordarren durch Ausschaltung der Rohrsau einen scharfen Luftzug bei niedriger Temperatur, beim Ausdarren dagegen durch Ausschaltung der Vorsau eine hohe Temperatur bei schwachem Luftzuge auf der Horde erzeugen zu können, wobei die betreffenden Umschaltungsmechanismen in geschlossenem Zustande nicht in directe Berührung mit den Feuergasen kommen.

Vorrichtung zum Abdichten von Darrkästen von F. Mayer (D. R. P. Nr. 66 880).

Die Vermälzung der 92er Gerste bespricht S. Felix[1]). Einige Gersten eigneten sich schlecht für dunkle Malze. Die Stickstoffbestimmung ergab in Gerstetrockensubstanz:

| | Gesammt- Proc. | Proteïn- Proc. | Amido-Stickstoff Proc. |
|---|---|---|---|
| I. | 1.81 | 1,34 | 0,47 |
| II. | 2,02 | 1,31 | 0,71 |
| III. | 1,77 | 1,23 | 0,54 |
| IV. | 1,32 | 0,78 | 0,54 |

Bei der Verarbeitung der Gersten I, II, IV wurde dieselbe Weichdauer, Führung der Haufen auf der Tenne und gleiche Abdarrung eingehalten. Ein Auftrag des Grünmalzes IV wurde behufs Erzielung eines höheren Farbentones schon auf der Oberhorde einer höheren Temperatur ausgesetzt und feucht auf die Unterhorde gebracht. Die Abdarrung er-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 293.

folgte bei diesem Auftrage bei einer Temperatur von 112,5 bis 115° (90 bis 92° R.), und das Ergebniss ist mit (IV) angeführt. Bei der Abdarrung von 106° im Malze und bei 2 Stunden lang geschlossen gehaltenen Zügen wurde Nachstehendes gefunden:

| | Zuckerverhältniss | Farbe | Beschaffenheit der Würze |
|---|---|---|---|
| I. | 1 : 0,57 | 1,70 | glänzend, rasch ablaufend, |
| II. | 1 : 0,59 | 1,55 | glänzend, gut ablaufend, |
| IV. | 1 : 0,60 | 1,20 | klar, langsam ablaufend, |
| (IV.) | 1 : 0,68 | 1,45 | schwach opalisirend, langsam ablaufend. |

Dieser Versuch war maassgebend, Abstand von der Verarbeitung dieser Gerste zu nehmen, und es wurde bei der Wahl von Gerstensorten für die Herstellung dunklerer Malze deren Eignung besonders berücksichtigt. Das aus solchen Gersten erzeugte Pilsener Malz entsprach in hohem Maasse allen Anforderungen, und es war dadurch ermöglicht, bei geringerer Steigerung der Temperatur stark aromatische Münchener Malze von glänzender Abläuterung zu erhalten. Dieser Befund stimmt mit der in der Praxis bekannten Thatsache überein, dass sich einzelne Gersten zur Herstellung von dunkleren Malzen nur bis zu einem gewissen Grade eignen. Das Verbringen des noch sehr feuchten Malzes in zu hohe Temperaturen und die Steigerung der Abdarrtemperaturen sind nur in gewissem Maasse fördernd auf die Würzefarbe, es kann jedoch dadurch die Zusammensetzung der Würze sehr benachtheiligt werden. Die Hauptsache ist, dass das Malz mit einem genügenden Feuchtigkeitsgehalte (15 bis 20 Proc.) bei genügend hoher Temperatur 50 bis 62,5° (40 bis 50° R.) genügend lange gehalten wird. Höhere Temperaturen schwächen nicht nur die Diastase, sondern geben Veranlassung zur Bildung von braunen Körnern, welche den schlechtesten Einfluss beim Maischen ausüben.

Die Mälzerei der Nürnberg'schen Brauerei beschreibt E. J. Hartmann[1]).

Malzentkeimungs- und Polirmaschine von H. Wiesinger (D. R. P. Nr. 68 710); — Vorrichtung zur Ausscheidung glasiger Körner aus Gerstenmalz von J. Dworsky (D. R. P. Nr. 66 883).

Malzanalyse nach L. Aubry[2]).

Malze aus 93er Gerste. E. Prior[3]) gibt die Analysen von 61 Malzen; hier mögen nur die ersten 24 folgen (s. Tabelle S. 883).

Ueber das zweite Preisausschreiben für die Herstellung des besten Malzes berichtet M. Hayduck[4]).

Die Veränderung, welche frisches Malz in der Gosse erleidet, erklärt sich nach E. Prior[5]) durch Temperaturerhöhung. In einer Malzfabrik wurde das von der Darre kommende Malz sofort entkeimt und noch warm in Silos eingefüllt. Die Prüfung ergab zu wenig

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 123.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 1.
3) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 590.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 117.
5) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 14.

| Beschaffenheit des Malzes | Wasser | Extract | Zucker im Extract | Zucker : Nichtzucker | Milchsäure | Verzuckerungsdauer | Beschaffenheit der Würze | Würzefarbe c. c. 1/10 Nr. 3 | Würze-Bruch beim Kochen | Verbrannte Körner | Braune glasige Körner | Weisse glasige Körner | Braune mehlige Körner | Weisse mehlige Körner |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | Proc. | | Proc. | Minuten | | | | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| hart | 4,89 | 71,62 | 64,71 | 1 : 0,55 | 0,42 | 20 | klar | 1,25 | s. gut | 0,5 | 0,5 | 25,5 | 15,5 | 58,0 |
| „ | 3,13 | 71,62 | 62,33 | 1 : 0,60 | 0,35 | 40 | stark opal. | 0,5 | gut | 0,0 | 2,5 | 14,5 | 28,0 | 55,0 |
| normal | 4,08 | 67,65 | 57,06 | 1 : 0,75 | 0,37 | 40 | „ | 2,5 | „ | 1,5 | 10,0 | 13,0 | 28,5 | 47,0 |
| hart | 4,18 | 70,46 | 60,10 | 1 : 0,66 | 0,35 | 50 | trüb | 1,5—2,0 | z. gut | 0,0 | 4,0 | 10,0 | 28,0 | 58,0 |
| normal | 4,02 | 72,93 | 58,89 | 1 : 0,70 | 0,51 | 60 | f. klar | 0,9 | gut | 0,0 | 0,0 | 14,0 | 13,0 | 73,0 |
| hart | 3,29 | 72,96 | 65,70 | 1 : 0,52 | 0,38 | 20 | „ | 0,2—0,3 | s. gut | 0,0 | 0,5 | 6,5 | 5,0 | 88,0 |
| normal | 1,89 | 74,96 | 66,14 | 1 : 0,51 | 0,38 | 25 | opalis. | 0,3—0,4 | gut | 0,0 | 0,5 | 4,5 | 9,0 | 86,0 |
| „ | 1,38 | 73,15 | 61,37 | 1 : 0,63 | 0,33 | 40 | „ | 0,5 | „ | 0,0 | 3,0 | 8,5 | 16,5 | 72,0 |
| hart | 1,74 | 73,77 | 68,58 | 1 : 0,46 | 0,34 | 30 | klar | 0,3—0,4 | s. gut | 0,0 | 0,0 | 10,5 | 6,5 | 83,0 |
| „ | 2,69 | 72,02 | 67,36 | 1 : 0,48 | 0,41 | 20 | „ | 0,5 | „ | 0,0 | 2,5 | 29,0 | 9,5 | 59,0 |
| normal | 4,22 | 70,57 | 62,39 | 1 : 0,60 | 0,32 | 35 | opalis. | 0,6 | z. gut | 1,0 | 0,0 | 12,0 | 12,5 | 74,5 |
| „ | 5,44 | 65,94 | 52,93 | 1 : 0,89 | 0,50 | über 60 | f. klar | über 2,5 | s. gut | 1,5 | 3,0 | 8,5 | 61,5 | 25,5 |
| hart | 3,94 | 73,37 | 64,25 | 1 : 0,56 | 0,42 | 45 | schw. op. | 0,7 | „ | 0,0 | 0,5 | 7,0 | 22,0 | 70,5 |
| „ | 3,08 | 68,57 | 68,93 | 1 : 0,45 | 0,47 | 20 | klar | 0,9 | „ | 0,0 | 0,5 | 33,5 | 10,0 | 56,0 |
| „ | 4,03 | 72,45 | 66,90 | 1 : 0,49 | 0,34 | 25 | schw. op. | 0,2 | „ | 0,0 | 0,0 | 14,5 | 1,0 | 84,5 |
| „ | 4,00 | 67,06 | 54,42 | 1 : 0,84 | 0,35 | 60 | f. klar | 2,0 | „ | 0,0 | 20,5 | 5,5 | 50,5 | 23,5 |
| „ | 3,60 | 73,90 | 68,28 | 1 : 0,46 | 0,31 | 20 | klar | 0,2 | „ | 0,0 | 0,0 | 6,0 | 1,0 | 93,0 |
| normal | 1,59 | 71,43 | 59,42 | 1 : 0,68 | 0,43 | 35 | opalis. | 1,25 | schlecht | 0,0 | 0,0 | 14,5 | 38,0 | 47,5 |
| „ | 2,14 | 71,65 | 58,00 | 1 : 0,72 | 0,38 | 60 | „ | 1,0 | z. gut | 0,0 | 2,0 | 6,5 | 30,0 | 61,5 |
| hart | 1,63 | 74,39 | 61,73 | 1 : 0,62 | 0,37 | 60 | „ | 0,5 | s. gut | 0,0 | 3,0 | 6,5 | 17,5 | 73,0 |
| taube Körner | 11,87 | 60,62 | 63,77 | 1 : 0,57 | 0,32 | 25 | klar | 1,25 | „ | 0,0 | 1,5 | 24,0 | 24,5 | 50,0 |
| hart | 2,91 | 71,50 | 66,23 | 1 : 0,51 | 0,38 | 20 | „ | 0,7 | „ | 0,0 | 2,5 | 11,0 | 13,5 | 73,0 |
| „ | 2,66 | 72,39 | 66,10 | 1 : 0,51 | 0,41 | 30 | „ | 0,6—0,7 | „ | 0,0 | 0,5 | 15,5 | 10,5 | 78,5 |
| normal | 0,28 | 72,08 | 56,43 | 1 : 0,77 | 0,32 | 60 | opalis. | 0,5 | z. gut | 0,0 | 1,0 | 16,0 | 6,5 | 76,5 |

Zucker im Extract und beim Maischen mehr oder minder opalisirende Würzen. Als das Malz nicht sofort in Silos, sondern erst in mässig hohen Haufen gelagert wurde, welche eine raschere Abkühlung bewirken und damit eine schädliche Erhöhung der Temperatur verhindern, war der Uebelstand beseitigt: Das Malz hatte wieder seinen normalen Zuckergehalt im Extract und verhielt sich beim Maischen tadellos. Das frische Malz muss vor der Verarbeitung eine gewisse Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden, um sozusagen langsam nachzureifen und braufähig zu werden. Dieser Nachreifungsprocess wird durch eine allmählich stattfindende Wasserbindung unterstützt und gefördert; und erst dann. wenn dieselbe stattgefunden hat, soll das Malz vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, wozu sich dessen Lagerung in Silos vortrefflich eignet. Mit dem Reifungsprocesse des Malzes steht bekanntlich dessen Braufähigkeit in Beziehung und gilt es als Regel, niemals frisches Malz, sondern nur abgelagertes, mindestens 4 Wochen altes Malz zu versieden.

Glukase bespricht Morris[1] im Anschluss an die Mittheilungen von Cuissinier (J. 1886. 611) u. A. Er bestätigt, dass sowohl Mais- als auch Maismalzauszug ein Ferment besitzen, das im Stande ist, Maltose in Dextrose zu verwandeln. Es ergab sich, dass beim Digeriren von 90 Kubikcentim. Maltoselösung mit 4,841 Grm. Maltose in 100 Kubikcentim. mit 10 Kubikcentim. Maisauszug zunächst bei 30 bis 35°, dann acht Stunden bei 50 bis 55°, 63,2 Proc. der Maltose in Dextrose übergeführt wurden. Die Maltoselösung zeigte

vor der Digestion:

Drehvermögen im 100-Millim.-Rohr = 18,8 Theilstriche im Halbschattenapparat (Schmidt und Haensch),

Reductionsvermögen = 6,686 Grm. CuO für 100 Kubikcentim.

nach der Digestion:

Drehvermögen = 11,8 Theilstriche,

Reductionsvermögen 9,713 Grm. CuO für 100 Kubikcentim.

Das Drehvermögen ging also um 7 Theilstriche zurück, das Reductionsvermögen nahm entsprechend 3,067 Grm. CuO für 100 Kubikcentim. zu. Aus diesen Angaben berechnet sich:

Hydrolysirte Maltose aus der Abnahme des Drehvermögens = 2,978 Grm.

Hydrolysirte Maltose aus der Zunahme des Reductionsvermögens = 3,142 Grm.

Zur Prüfung der Entstehung von Dextrose durch fermentative Processe untersuchte Morris die Einwirkung eines Auszuges (100 Grm. feingemahlenes Korn 16 Stunden mit 250 Kubikcentim. Wasser digerirt und filtrirt) verschiedener gemälzter und ungemälzter Getreidearten auf Maltose. Er digerirte 10 Kubikcentim. der Auszüge mit 90 Kubikcentim. einer ungefähr 5proc. Maltoselösung 24 Stunden bei 50 bis 55°, daneben wurde der Auszug zum Zwecke der Correction für sich digerirt. Das Drehvermögen der Maltoselösung als auch des Auszuges wurde vor und nach der Digestion genau bestimmt. In dieser Weise wurden die Aus-

1) Transact. Inst. Brew. März 1893; Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 365.

züge von Mais, Gerste, Weizen, Roggen und Hafer im gemälzten und ungemälztem Zustande geprüft:

| Auszug | Maltose-lösung Drehvermögen im 200-Millim.-Rohr | Kalt-Wasser-Auszug Drehvermögen im 200-Millim.-Rohr | Maltoselösung und Auszug (9 : 1) | | hydrolysirte Maltose |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | berechnetes Drehvermögen | Drehvermögen n. 24 Stund. beobachtet | |
| Mais . . . . | 43,00 | 4,00 | 39,10 | 36,90 | 9,46 |
| Maismalz . . . | 43,00 | 12,00 | 39,90 | 36,80 | 13,33 |
| Gerste . . . . | 44,25 | 1,80 | 40,00 | 39,90 | keine |
| Gerstenmalz . . | 44,25 | 18,00 | 41,60 | 41,60 | „ |
| Gerste . . . . | 29,40 | 3,80 | 26,84 | 26,85 | „ |
| Gerstenmalz . . | 29,40 | 17,80 | 28,24 | 28,25 | „ |
| Roggen . . . | 29,40 | 1,50 | 26,61 | 26,70 | „ |
| Roggenmalz . . | 29,40 | 25,00 | 28,96 | 28,90 | „ |
| Hafer . . . . | 29,40 | 4,50 | 26,91 | 26,80 | „ |
| Hafermalz . . | 29,40 | 13,50 | 27,81 | 27,70 | „ |
| Weizen . . . | 29,40 | 3,00 | 26,76 | 26,70 | „ |
| Weizenmalz . . | 29,40 | 12,00 | 27,66 | 27,70 | „ |

Darnach kommt Glukase nur im Mais vor, ist aber kein normaler Bestandtheil von Gerste oder Gerstenmalz. (Vgl. J. 1892. 878.)

Den Abbau der Stärke unter dem Einfluss der Diastasewirkung untersuchten C. J. Lintner und G. Düll[1]). Nach ihren Versuchen treten bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke 3 Produkte auf: 3 Dextrine, welche mit den bekannten Namen Amylo-, Erythro- und Achroodextrin bezeichnet werden können, ferner 2 Zuckerarten: Isomaltose und Maltose. Das Amylodextrin ist als erstes Spaltungsprodukt der Stärke anzusehen. Die natürliche Stärke hat man sich als ein Gebilde höherer Ordnung vorzustellen, welches aus einer Vereinigung hochmolecularer Complexe besteht. Durch energischen Eingriff, wie durch das Erhitzen der Stärke mit Wasser unter einem Drucke von 2,5 bis 5 Atm., durch die Einwirkung verdünnter Säuren oder durch Diastase zerfällt die Säure zunächst in ihre hochmolecularen Componenten, von denen das Amylodextrin den einfachsten und bei entsprechender Einwirkung fast ausschliesslich auftretenden darstellt[2]). Bei der Einwirkung von Diastase zerfällt dann im weiteren Verlaufe des Spaltungsprocesses das Amylodextrin in Erythro-, dieses geht in Achroodextrin über, welches sich in Isomaltose spaltet, worauf letztere sich in Maltose umlagert. —

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2533.
2) Ein derartiger Zerfall findet schon bei anhaltendem Kochen von wenig Stärke mit viel Wasser statt. Auch im Stärkekleister dürfte schon Amylodextrin neben höheren Complexen vorhanden sein.

Amylodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$. Durch Ausfällen mit Alkohol aus wässriger Lösung, Entwässern des Niederschlages mit Alkohol abs. und Aether, und Trocknen desselben über Schwefelsäure im Vacuum wird es als ungemein lockeres weisses Pulver erhalten. Aus conc. wässrigen Lösungen (20 bis 30proc.) kann es in Sphärokrystallen erhalten werden. In kaltem Wasser wenig löslich, löst es sich in heissem Wasser beinahe in jedem Verhältniss, ungemein leicht übersättigte Lösungen bildend. Concentrirte wässrige Lösungen trocknen an der Luft zu einer milchig getrübten, glasigen Masse ein, welche sich nachher selbst in heissem Wasser nicht mehr völlig klar löst. Fehling'sche Lösung wird selbst von 10proc. Lösung nicht reducirt. Mit Jodjodkaliumlösung gibt es eine tiefblaue Reaction. Das spec. Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = 196$. Das Amylodextrin ist jedenfalls ein Hauptbestandtheil der als Amidulin, lösliche Stärke u. s. w. beschriebenen Präparate. Unter dem Einflusse der Diastase zerfällt es zunächst in 3 Molecüle. — Erythrodextrin. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} . C_{12}H_{22}O_{11}$, in Wasser leicht löslich, in heissem 50procentigem Alkohol kaum löslich. Aus heissen, alkoholhaltigen wässrigen Lösungen scheidet es sich in Sphärokrystallen ab. Es reducirt Fehling'sche Lösung, wenn auch nicht stark, doch deutlich R = 1 Proc. (s. u.) s. Jodreaction: rein rothbraun. $[\alpha]_D = 196$. Es zerfällt durch Diastase in 3 Molecüle. — Achroodextrin. $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_5 . C_{12}H_{22}O_{11}$. In Wasser sehr leicht löslich, in 70proc. Alkohol kaum löslich. Gelegentlich der Reindarstellung konnten wir wiederholt Sphärokrystalle beobachten, welche sich aus der heissen alkoholischen Lösung abgeschieden hatten. Wir konnten dieselben aber wegen ihrer grossen Zerfliesslichkeit nicht isoliren. Reduction gegen Fehling'sche Lösung R = 10. Mit Jod keine Reaction. $[\alpha]_D = 192$. Das Achroodextrin besitzt einen sehr schwachen süssen Geschmack, so schwach, dass man ihn nicht immer wahrnimmt, während die beiden anderen Dextrine entschieden geschmacklos erscheinen. — Isomaltose. $C_{12}H_{22}O_{11}$ (wahrscheinlich $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), ist bis jetzt nicht in krystallisirtem Zustande erhalten worden. Aus einer methylalkoholischen Lösung haben sich nach längerem Stehen harte Krusten abgeschieden, welche unter dem Mikroskope ein krystallinisches Gefüge erkennen lassen. Demnach dürfte es vielleicht doch gelingen, die Isomaltose in deutlich krystallisirter Form zu gewinnen. Sie ist in Wasser ungemein leicht löslich und in 80proc. Alkohol, sowie in Methylalkohol noch in hohem Grade. In 95proc. heissem Aethylalkohol ist sie dagegen kaum löslich, während derselbe von Maltose noch etwa 5 Proc. auflöst. Gegen höhere Temperaturen ist sie sehr empfindlich, so dass sich ihre Lösungen selbst beim Eindampfen auf dem Wasserbade gelb färben. Sie schmeckt intensiv süss. Ihr Reductionsvermögen ist R = 80 (auf Maltose ber. s. u.), ihr spec. Drehvermögen ist $[\alpha]_D = 140$. Sie gährt mit Hefe jedoch unter den gleichen Bedingungen erheblich schwerer als Maltose. Durch Diastase wird sie in Maltose übergeführt. Sie bildet ein sehr charakteristisches Osazon von Schmp. 150 bis 153°. — Beim Zerfall der

Stärke durch Diastase können wir also vom Amylodextrin ausgehend folgende Stadien unterscheiden:

I. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} + 3H_2O = 3[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}]$

II. $3[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}] + 6H_2O = 9[(C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}]$

III. $9[(C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}] + 45H_2O = 54C_{12}H_{22}O_{11}$ = Isomaltose.

IV. $54C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose).

Diese 4 Stadien treten nun selbstverständlich nicht getrennt nach einander in der ganzen Masse auf, sondern sie laufen neben einander her. Den Gesetzen der chemischen Massenwirkung gehorchend, werden beispielsweise Amylodextrinmolecüle bereits am Ende des Zersetzungsvorganges angelangt sein, während andere im Beginne und wieder andere in einer mittleren Phase stehen. Es ist daher durchaus nicht befremdend, dass man gleich in den ersten Stadien des diastatischen Processes Isomaltose und Maltose nachweisen kann. Ebenso erklären sich die violetten Abstufungen der Jodreaction aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Amylo- und Erythrodextrin. — Der diastatische Process verläuft bekanntlich mit abnehmender Intensität, so dass in einem bestimmten Stadium selbst unter günstigen Temperaturverhältnissen kein erheblicher Zuwachs an Maltose mehr erfolgt. In dieses Stadium tritt der Process, wenn ziemlich genau $^2/_3$ des Achroodextrins in Maltose verwandelt sind. Man kann diese Erscheinung vielleicht mit der Annahme erklären, dass in dem Augenblicke, in welchem das Erythro- in Achroodextrin zerfällt, unter günstigen Bedingungen 2 Mol. des letzteren sofort weiter in Isomaltose und Maltose zerfallen bez. umgewandelt werden, während das 3. Molecül eine gegen Diastase widerstandsfähigere Form annimmt. — Sind die Bedingungen für die Diastasewirkung weniger günstig (bei 70°), so gehen grössere Mengen von Achroodextrin in die stabilere Form über, während andererseits unter besonders günstigen Bedingungen (reichlich vorhandene Diastase, niedrige Einwirkungstemperatur und lange Einwirkungsdauer) auch von dem stabilen Dextrin mehr oder weniger, ja unter Umständen Alles, in Maltose übergeführt wird. Ebenso wird je nach augenblicklich herrschenden Bedingungen die Isomaltose mehr oder weniger rasch in Maltose übergeführt. Unter Bedingungen, welche ihrer Ueberführung in Maltose ungünstig sind, z. B. bei 70°, wird sie sich in grösseren Mengen anhäufen.

Diastase. J. Effront[1]) hat gefunden, dass die Wirkung der Diastase erhöht wird durch Zusatz geringer Mengen von Phosphaten, Aluminiumsalzen, Asparagin und gewisser Albumine.

Diastase untersuchte J. Vuilsteke[2]); er gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Wenn bei Temperaturen von 20 bis 30° Hefe bei Gegenwart von Diastase auf die unvorbereitete Stärke der Getreidearten einwirkt, so wird die Stärke in Kohlensäure und Alkohol übergeführt. Es wurden z. B. 100 Grm. Stärke oder dgl. mit 10 Grm. Hefe und 50 Kubikcentim.

---

1) Compt. rend. 115 S. 1324; Bullet. soc. chim. 9 S. 151.

2) Bull. acad. roy. de Belg. 24 S. 577; Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 160.

Malzauszug (100 Grm. Malz 4 Stunden mit 250 Kubikcentim. Wasser ausgezogen) versetzt. Nach 101 Stunden hatte geliefert:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gerstenmalz . . . | 29,135 | Grm. | Kohlensäure |
| Gerste . . . . . | 21,27 | " | " |
| Maisstärke . . . | 21,35 | " | " |
| Hafer . . . . . | 15,46 | " | " |
| Weizen . . . . | 16,06 | " | " |
| Reisstärke . . . | 13,47 | " | " |
| Maismehl . . . . | 27,045 | " | " |

Dagegen wurde die Kartoffelstärke fast gar nicht angegriffen; denn nach 100 Stunden hatte sie nur 3,19 Grm. Kohlensäure entwickelt, wovon noch 0,8 Grm. auf den Malzauszug entfielen. Diese Widerstandsfähigkeit bewahrte die Kartoffelstärke auch noch, wenn sie 8 Tage lang mit 7,5procent. Salzsäure behandelt, also in lösliche Stärke übergeführt wurde; so vorbereitet lieferten 100 Grm. der löslichen Stärke nach 60 Stunden nur 3,64 Grm. Kohlensäure. Dies steht mit der Thatsache im Einklange, dass die Kartoffelstärke gegen Diastase allein viel widerstandsfähiger als die Stärke der Getreidearten ist. — 2. Der Angriff der Getreidestärke durch die Hefe bei Gegenwart von Diastase ist langsam, allmählich und proportional der Dauer der Einwirkung. — 3. Wenn die Stärkezersetzung aufhört, so geschieht dies in Folge der Zerstörung der Diastase. Liess man nämlich eine kleine Menge der vergohrenen Flüssigkeiten eine Stunde lang auf Stärke einwirken, so fand man, dass überall da, wo die Gährung aufgehört hatte, keine oder nur eine höchst schwache Stärkeverzuckerung stattfand. Die Zerstörung der Diastase wird durch secundäre Gährungen verursacht, die sich unter den gegebenen Verhältnissen sehr leicht einstellen. Alle Umstände, die eine Konservirung der Diastase im Gefolge haben, wirken auf eine lebhafte Zersetzung der Stärke hin, z. B. die Anwendung grösserer Diastasemengen. So lieferten 100 Grm. Weizenstärke und 10 Grm. Hefe mit 25 Kubikcentim. Malzauszug versetzt 9,52 Grm. Kohlensäure, mit 100 Kubikcentim. Malzauszug dagegen 17,50 Grm. Kohlensäure. — 4. Die vorherige Verkleisterung der Stärke macht diese dem Angriffe der Hefe bei Gegenwart von Malzauszug zugänglicher; auch die Kartoffelstärke, die in unverkleistertem Zustande nicht angegriffen wird, wird alsdann der Hefe zugänglich. So lieferten 100 Grm. rohe Kartoffelstärke nach 233 Stunden nur 4,0 Grm., 100 Grm. verkleisterte Kartoffelstärke dagegen 20,84 Grm. Kohlensäure. Auch die Zersetzung der Getreidestärke durch die Hefe bei Gegenwart von Diastase wird durch die vorhergehende Erhitzung auf 65° wesentlich begünstigt. Diese Unterschiede treten jedoch nur beim Arbeiten mit Rohfrucht oder Rohfruchtstärke auf; werden die Stärkekörner vorher jedoch auf irgend eine Weise frei gemacht, wie dies z. B. durch den Mälzprocess geschieht, durch den die Stärkekörner von der sie umhüllenden Cellulose befreit werden, so verwischen sich diese Unterschiede wieder; so lieferte Gerstenmalz unverkleistert 29,63 Grm., verkleistert 29,07 Grm. Kohlensäure; Weizenmalz verhielt sich ähnlich. Sind jedoch auch keine Unterschiede bezüglich der Menge der entwickelten Kohlensäure zu verzeichnen, so machen

sich diese doch lebhaft geltend bezüglich der Schnelligkeit, mit der die Kohlensäureentwicklung von Statten geht. Man kann den Einfluss des Erhitzens auf die Zersetzung der Stärke in verschiedener Weise erklären; so z. B. werden die dem Getreide anhaftenden Gährungserreger getödtet, und die Diastase wird auf diese Weise vor schädlichen Einflüssen geschützt; jedoch ist die Verkleisterung der Stärke der wichtigste Factor. Man kann beobachten, dass die Zersetzung der Stärke durch die Hefe um so leichter vor sich geht, je näher die Erhitzungstemperatur der Verkleisterungstemperatur der Stärke lag; erhitzt man noch über diese hinaus, so ändert sich das Verhalten der Stärke der Hefe gegenüber nicht weiter. Maisschrot wurde z. B. mit 250 Kubikcentim. Wasser von 50° eingeteigt und rasch auf 55, 65, 75, 85 bez. 95° 10 Minuten lang mit 10 Kubikcentim. Malzauszug erhitzt, auf 65° abgekühlt, mit 50 Kubikcentim. Malzauszug 10 Minuten bei dieser Temperatur verzuckert (die erste Probe bei 55°), dann mit Hefe angesetzt und vergohren. Die entweichende Kohlensäure wurde gewogen; nach der Gährung wurde die Gährflüssigkeit filtrirt, im Filtrate das specifische Gewicht ermittelt, ferner die diastatische Kraft nach Kjeldahl-Lintner bestimmt:

| Temperatur | Gebildete Kohlensäure Grm. | Specifisches Gewicht des Filtrates | Diastatische Kraft, entsprechend Grm. Kupfer |
|---|---|---|---|
| 55 | 27,51 | 1,0095 | 0,1608 |
| 65 | 31,40 | 1,0080 | 0,1480 |
| 75 | 32,74 | 1,00925 | 0,2192 |
| 85 | 33,14 | 1,00918 | 0,2126 |
| 95 | 33,20 | 1,00947 | 0,2454 |

Sämmtliche Proben enthielten somit noch wirksame Diastase, ausserdem waren in sämmtlichen Flüssigkeiten die Dextrine verschwunden. Der Reis verkleistert erst bei sehr hohen Temperaturen, deshalb bemerkt man auch bezüglich der Einwirkung der Hefe keinen Unterschied, ob man nun die Reisstärke unvorbereitet oder auf vorher 65° erhitzt in Arbeit nimmt. Die Weizenstärke verhält sich ähnlich wie die Maisstärke. — 5. Wenn die Getreide durch vorheriges Erhitzen vorbereitet wurden, so wächst die Schnelligkeit und Intensität der Stärkezersetzung mit der Menge der angewandten Diastase. — 6. Die Schwächung der Diastase durch Erhitzung des Malzauszuges auf annähernd 65° macht sich in einer geringeren Kohlensäureentwicklung und Alkoholbildung geltend. So fügte man zu 100 Grm. Weizenschrotmehl 60 Kubikcentim. Malzauszug, erwärmte 20 Minuten auf 65°, kühlte ab und stellte zur Gährung an (A). Daneben erhitzte man eine zweite Probe Weizenschrotmehl mit 100 Kubikcentim. Malzauszug, erwärmte 10 Minuten auf 65°, kühlte ab, versetzte mit weiteren 50 Kubikcentim. Malzauszug und stellte zur Gährung an (B), die ebenso wie bei A 60 Stunden anhielt. Die Versuchsergebnisse stellen sich wie folgt:

| | gebildete Kohlensäure | Unveränderte Stärke in Rückstand-Trockensubstanz | Wirklicher Extractgehalt des Maischefiltrates | Drehvermögen des Filtrates | Reductionsvermögen | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | vor | nach |
| | | | | | der Inversion | |
| | Grm. | Proc. | Proc. | | | |
| A | 24,23 | 26,0 | 5,50 | 8,31 | sehr schwach | sehr stark |
| B | 29,06 | 21,9 | 4,25 | 1,05 | keines | Spur |

7. Die Verminderung des diastatischen Vermögens durch Erhitzen auf höhere Temperaturen macht sich hauptsächlich beim Arbeiten mit Diastaselösungen geltend. Die Diastase geht nicht sofort in ihrer ganzen Menge in Lösung, sondern nur allmählich. Wenn man beispielsweise 25 Grm. Malz mit 500 Kubikcentim. Wasser extrahirte, so entsprach bei der Prüfung des diastatischen Vermögens des Auszuges dieses nach 10 Minuten 0,1932 Grm., nach einer Stunde dagegen 0,2374 Grm. Kupfer. Hieraus ist zu schliessen, dass bei nicht allzulanger Einwirkung der schädigende Einfluss höherer Temperaturen auf das Malz sich nicht bemerkbar macht. 66 Grm. mit Schwefelsäure behandelter Mais wurden mit 250 Kubikcentim. Wasser und 10 Kubikcentim. Malzauszug auf 95 bis 98° erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde auf 65° abgekühlt, 3,4 Grm. Malz zugesetzt und 20 Minuten bei 65° stehen gelassen. Dann wurde abgekühlt; zu einem Theile wurden 25 Kubikcentim. aufgekochten, zum anderen 25 Kubikcentim. nicht aufgekochten Malzauszuges gesetzt und zur Gährung angestellt. Die Kohlensäureentwickelung nach 138 Stunden war bei A 33,50 Grm., bei B 34,01 Grm.; A polarisirte 0,85°, B dagegen 0,15°. Wenn die Erwärmung nicht zu lange Zeit andauert, kann sie von selbst 65° überschreiten, ohne einen wesentlichen Unterschied zu bemerken. So wurden 100 Grm. Weizenmalz mit 300 Kubikcentim. Wasser von 60° eingeteigt und auf verschiedene Temperaturen 10 Minuten lang erhitzt, und dann nach dem Abkühlen 116 Stunden zur Gährung angestellt:

| Temperatur | Kohlensäure | Wirklicher Extract des Filtrates | Diastasegehalt entsprechend Kupfer | Drehvermögen des Filtrates |
|---|---|---|---|---|
| ° | Grm. | Proc. | Grm. | |
| 60 | 30,60 | 5,75 | 0,2507 | 1,40 |
| 65 | 29,64 | 6,49 | 0,2549 | 2,30 |
| 68 | 30,54 | 5,75 | 0,2504 | 1,58 |
| 70 | 30,05 | 6,00 | 0,2420 | 2,52 |
| 72 | 28,41 | 7,95 | 0,1605 | 4,00 |

Ein Unterschied ist hiernach nur in der auf 72° erhitzten Probe zu beachten. Dieser Unterschied ist jedoch nicht in einer geringeren Zer-

setzung der Stärke begründet, sondern auf einen weniger weit gehenden Abbau der Dextrine zurückzuführen. Beim Vergleiche der auf 68 und 72° erhitzten Proben beobachtet man einen Unterschied in der entwickelten Kohlensäure von 2,13 Grm.; der Extractgehalt der Flüssigkeiten unterscheidet sich um 2,43 Grm. auf 100 Kubikcentim., auf die 300 Kubikcentim., die der Kolben enthält, also um 7,29 Grm., die 3,64 Grm. Kohlensäure zu liefern im Stande sind. Man würde jedoch trotzdem einen grossen Fehler begehen, wenn man das Gesetz von der grösseren Widerstandsfähigkeit verallgemeinern wollte. Bei schlechten Malzen macht sich beim Erwärmen auf 65° wohl eine Schwächung der diastatischen Kraft bemerkbar. — 8. Trockenes Malz kann höheren Temperaturen unterworfen werden, ohne eine bemerkbare Schädigung zu erleiden.

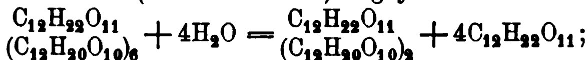
Diastase aus Weizenmalz erhält man nach J. Jegorow[1]) durch Auslaugen mit 30procent. Spiritus und Fällen mit absolutem Alkohol.

Malzkeime und Weizenkeime enthalten nach E. Schulze und S. Frankfurt[2]) Betaïn und Cholin.

Dextrine im Maischprocess. Nach V. Griessmayer[3]) gibt es nur drei Dextrine:

Amylodextrin, $\alpha D = 186{,}8^{0}$, Red. = 9,08
Maltodextrin, - = 174,7°, - = 20,7
Achroodextrin, - = 195°, - = 0.

Beim Maischprocess splittert sich ein Theil des Moleküls der löslichen Stärke in Form von Amylodextrin ab, und von den 6 Amylingruppen des letzteren werden dann allmählich 4 Gruppen abgelöst und in Form von Maltose (oder Isomaltose?) weghydralisirt:



$$\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{(C_{12}H_{20}O_{10})_6} + 4H_2O = \frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{(C_{12}H_{20}O_{10})_2} + 4C_{12}H_{22}O_{11};$$

was übrig bleibt ist Maltodextrin.

Wasserlösliche Kohlenhydrate des Malzes und der Gerste. G. Düll[4]) behandelte 3,5 Kilogrm. feines Darrmalzschrot einige Stunden mit 80procent. Alkohol im kochenden Wasserbade. Die Diastase wird hierbei völlig unwirksam gemacht. Die von Alkohol befreiten Auszüge lieferten nach der Lösung in Wasser, wobei ein Eiweisskörper zurückblieb, und nach der Behandlung mit Aether, wodurch das Fett vollständig entfernt wurde, einen dunkelgefärbten, süss schmeckenden Extract, der mittels Dialyse in mehrere Fraktionen zerlegt wurde. Letztere wurden mittels der Polarisation, Reduction und der Osazonprobe untersucht. Das Ergebniss war, dass sich an löslichen Kohlenhydraten lediglich Rohrzucker und Invertzucker nachweisen liessen. Der Rückstand von der Extraction mit 80procent. Alkohol wurde nun mit

1) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1893 S. 80.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2151.
3) Journ. f. prakt. Chemie 48 S. 225.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 13.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt. Die Diastase konnte dabei nicht mehr einwirken, da sie durch die Behandlung mit heissem Alkohol unwirksam gemacht war. Der wässerige Auszug wurde eingedampft, und der Rückstand mit 80procent. Alkohol ausgezogen. Der in Alkohol lösliche Theil enthielt wieder nur Rohrzucker und Invertzucker, der unlösliche enthielt Gummi (Galaktoxylan), aber kein Dextrin. Es konnten somit insgesammt an wasserlöslichen Kohlenhydraten neben Gummi nur Rohrzucker und Invertzucker nachgewiesen werden. Dextrin in irgend nennenswerther Menge enthält ein normales Darrmalz nicht, ebenso wenig Maltose und Isomaltose. — C. J. Lintner ändert darnach seine Ansicht über Isomaltose im Malz; er nimmt an, dass eine Isomaltosebildung durch die Einwirkung der diastatischen Fermente auf die in gewissen Geweben des Keimlings auftretende transitorische Stärke stattfindet. Wenn man bedenkt, welch geringe Mengen aromatischer Stoffe einen nachhaltigen Eindruck auf die Organe des Geruches und Geschmackes hervorzurufen vermögen, wenn man ferner die durchaus nicht unwahrscheinliche Annahme macht, dass die Isomaltose entsteht bei einer Temperatur, bei welcher sie alsbald wieder zerstört wird, so erscheint es nicht auffällig, dass dieselbe als Bestandtheil des Malzes nicht nachzuweisen ist. Die Erzeugung aromatischen Malzes läuft, abgesehen von der Temperaturregulirung und der Beobachtung der Feuchtigkeitsverhältnisse beim Darren auf die Erzeugung eines lang gewachsenen, kräftig entwickelten Grünmalzes hinaus.

Untersuchung von Malz, Würze und Bier. H. Vogel und G. Luff[1]) verwerfen das Verfahren von Jalowetz (J. 1892. 879). Dieser vertheidigt sich[2]), wird aber von Vogel widerlegt, welcher zeigt,

1. Dass ein constanter Drehungswinkel einer nach Jalowetz invertirten Würze nicht gewonnen werden kann, dass dabei vielmehr Zersetzungen vor sich gehen müssen, welche bewirken, dass die durch Polarisiren bestimmte Dextrose einen anderen Werth darstellt, als die durch Fehling'sche Lösung bestimmte. Dabei wurde gefunden, dass der durch Inversion einer verdünnteren Würze erhaltene Drehungswerth in die Gleichung eingesetzt, ein vollständig anderes Analysenresultat ergeben kann.

2. Dass die durch Kupferreduction bestimmte Dextrose invertirter Würzen constantere Zahlen ergibt, aber nur so lange die Concentration der zu invertirenden Flüssigkeit eine gewisse Grenze nicht überschreitet und dass aber unter Berücksichtigung dieser Zahl, das Ergebniss der Jalowetz'schen Analyse vollständig auf den Kopf gestellt werden kann.

3. Dass es nicht richtig ist, constante Reductionsfaktoren für Maltose bezw. Dextrose anzunehmen und dass man statt deren die von uns für Maltose und Dextrose aufgestellten Reductionsgleichungen benutzen müsse.

Den im Malz vorhandenen Zucker untersuchte J. Jais[3]). Er zeigt, dass es nicht zulässig ist, zur Bestimmung der vorhandenen Zucker statt des Alkoholauszuges einfach einen Kaltwasserauszug anzustellen; dass hingegen nach Zerstören der Diastase sämmtlicher Zucker

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 152, 164, 381 u. 448.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 246 u. 447.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 357.

in dem Alkoholauszuge plus dem nachherigen Wasserauszuge enthalten sein muss, sowie dass der Rohrzucker präexistirend quantitativ bestimmt werden kann, was durch Polarisation nicht möglich ist, indem Gummi in bedeutender Menge vorhanden ist, dessen linksdrehende Eigenschaft das polarimetrische Resultat stark beeinträchtigen muss.

Karamelmalzauszug enthält nach E. Prior[1]) Isomaltose. Es wurden 50 Grm. Karamelmalz mit siedendem Wasser ausgelaugt, in der erhaltenen 500 Kubikcentim. betragenden Flüssigkeit der Gehalt an Extract nach Balling, das Reductionsvermögen vor und nach der Inversion nach Meissl bestimmt, der zuvor sterilisirte Auszug hierauf zur Gährung mit Hefe L. bei 25° angestellt und nach 6 Tagen in der vergohrenen Flüssigkeit wiederum das Reduktionsvermögen bestimmt. Es wurden aus 100 Th. Karamelmalz 57,78 Th. Extract gewonnen; dasselbe enthält:

| | | |
|---|---|---|
| 2,45 | Proc. | Rohrzucker. |
| 11,019 | „ | direct vergährbaren Zucker (in der Hauptsache Maltose und Invertzucker). |
| 13,041 | „ | schwer vergährbare Zucker (in der Hauptsache Isomaltose). |
| 31,27 | „ | Dextrine, Röstprodukte und sonstige Bestandtheile. |

100 Th. Extract enthalten demnach:

| | | |
|---|---|---|
| 4,24 | Proc. | Rohrzucker, |
| 19,07 | „ | Maltose und Invertzucker, |
| 22,57 | „ | Isomaltose, |
| 54,12 | „ | Dextrine, Röstprodukte u. a. |

Der sog. isomaltosereiche Malzauszug von J. Uhlmann ist darnach kein einfacher wässeriger Auszug aus Karamelmalz, sondern es hatte hierbei eine Einwirkung von Diastase auf die im Karamelmalz enthaltenen Kohlenhydrate (Stärke, Amylodextrin, Erythrodextrin, Isomaltose) stattgefunden, der isomaltosereiche Malzauszug kann nur eine aus Karamelmalz durch Vermaischen erhaltene eingedickte ungehopfte Malzwürze sein.

Zur Bestimmung der Isomaltose wird nach A. Bau[2]) die Bierwürze (etwa 10- bis 12proc.) in kleine Flaschen abgefüllt, gewogen, keimsicher verschlossen, sterilisirt, mit Saazer Hefe und gewöhnlicher Hefe (Reinkultur) geimpft, bei 25° völlig vergohren, nach dem Abkühlen auf das ursprüngliche Gewicht mit destillirtem Wasser aufgefüllt, durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt oder aber durch Centrifugiren von der Hefe getrennt und analysirt. Bestimmt wird der Extractgehalt, die Rohmaltose und der Dextrosewerth, immer auf 100 Grm. der Würze bezogen. (vgl. J. 1892. 886). Der Werth der Rohmaltose ist abhängig in dem von der Saazer Hefe vergohrenen Biere von der vorhandenen Isomaltose, dem reducirenden Dextrin, der Hopfengerbsäure und ausgeschiedenen anorganischen Salzen; in dem von der gewöhnlichen Hefe vergohrenen Bier von dem reducirenden Dextrin, der Hopfengerbsäure, und den mit

1) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 253, 265, 517 u. 554.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1892 S. 1422.

ausgefallenen anorganischen Salzen. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen gibt also die Isomaltose an, berechnet als Maltose. Da das Reductionsverhältniss der Isomaltose ungefähr 83 Proc. von dem der Maltose beträgt, finden wir annähernd den Werth für Isomaltose, wenn wir die Zahl für Rohmaltose durch 83 dividiren. Der Dextrosewerth setzt sich für das Saazer Bier zusammen aus den Werthen der invertirten Isomaltose, dem Dextrin, der Hopfengerbsäure, dem Gerstengummi; beim Dextrosewerth des S. cerevisiae-Bieres finden wir dieselben Werthe, mit Ausnahme des der Isomaltose. Der Unterschied zwischen beiden Dextrosewerthen ergibt den Gehalt an Isomaltose, berechnet als Dextrose. Da aus 100 Isomaltose theoretisch 105,3 Dextrose entstehen, so genügt es, die Differenz der Dextrosewerthe durch 105,3 zu dividiren, um die Isomaltose zu erhalten. Der Dextrosewerth muss natürlich richtig bestimmt worden sein. Dies geschieht stets durch die Inversionsmethode von Elion. Die Differenz im Extractgehalt der beiden Biere ergibt direct den Gehalt an Isomaltose. Leider ist es immer noch schwierig, den Extractgehalt absolut richtig im Bier zu bestimmen, zumal wenn man ihn als wirklichen Trockenextract feststellen will. Isomaltose erleidet schon weit unter 100° beim Trocknen Veränderungen. Die nachstehend angegebenen Werthe für die directe Extractbestimmung wurden in der Weise erhalten, dass eine gewogene Menge Bier in ein breites Trockengläschen, auf dessen Boden sich sorgfältig gereinigter Asbest befand, im luftverdünnten Raume bei 90 bis 95° getrocknet wurde. Gewichtsconstanz wurde häufig erst nach 30 bis 35 Stunden Trockendauer erzielt. In der Tabelle folgen einige in angeführter Weise erhaltene Untersuchungen, wobei S. Saazer Hefe, F Frohberg-Hefe, die gewöhnliche Betriebshefe bedeutet.

| | Bierwürze I | | | Bierwürze II | | | Bierwürze III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | vergohren mit | | | vergohren mit | | | vergohren mit | | |
| | | S | F | | S | F | | S | F |
| Extract nach Balling | 9,611 | 4,207 | 3,462 | 11,119 | 5,625 | 4,70 | 7,727 | 2,417 | [illegible] |
| „ direct | 9,252 | 4,128 | 3,395 | — | — | — | 7,437 | 2,390 | [illegible] |
| Rohmaltose | 6,811 | 1,406 | 0,673 | 8,017 | 1,936 | 1,140 | 5,927 | 0,508 | [illegible] |
| Dextrosewerth | 8,968 | 3,740 | 2,784 | 10,592 | 4,949 | 4,049 | 7,471 | 1,846 | [illegible] |
| Scheindextrin | 1,617 | 1,868 | 2,032 | 1,935 | 2,586 | 2,564 | 1,065 | 1,180 | [illegible] |
| Vergohren vom Extract Balling | — | 5,404 | 6,149 | — | 5,494 | 6,419 | — | 5,310 | [illegible] |
| „ „ „ direct | — | 5,857 | 6,127 | — | — | — | — | 5,047 | [illegible] |
| „ von der Rohmaltose | — | 5,405 | 6,138 | — | 6,081 | 6,877 | — | 5,419 | [illegible] |
| „ vom Dextrosewerth | — | 5,228 | 6,184 | — | 5,643 | 6,543 | — | 5,625 | [illegible] |
| Isomaltose ber. a. d. Extract Balling | 0,745 | — | — | 0,925 | — | — | 0,107 | — | — |
| Isomaltose ber. a. d. Extract direct | 0,733 | — | — | — | — | — | 0,125 | — | — |
| Isomaltose ber. a. d. Rohmaltose | 0,873 | — | — | 0,959 | — | — | 0,099 | — | — |
| „ „ „ „ Dextrosewerth | 0,907 | — | — | 0,854 | — | — | 0,102 | — | — |

M. Delbrück bemerkt dazu, man sei in den beiden letzten Jahren ein grosses Stück vorwärts gekommen in der Erkenntniss:

1. Die Annahme, dass ein fertig vergohrenes Bier — welches, wie wir uns ausdrücken, den Endvergährungsgrad erreicht hat — noch Zucker enthält, ist endgültig aus der Welt geschafft.
2. Die Thatsache, dass die Hefen verschiedene Vergährungsgrade geben, ist für die wichtigsten Rassen — d. i. Hefe Saaz als Typus der niedrigvergährenden, Hefe Frohberg als Typus der hochvergährenden — auf ihre Ursachen zurückgeführt worden.
3. Man hat gelernt, einen Unterschied zu machen zwischen einer Veränderung des Vergährungsgrades, die durch Trägheit oder Geilheit der Hefe hervorgerufen wird, und einer solchen, die durch wirkliche Rassenunterschiede bedingt wird.
4. Die Hefe Saaz und zu dieser typischen Hefe gehörige Abarten kommen selten im Brauereibetriebe vor, die Hefe Frohberg ist der eigentliche Typus der Hefe für untergährige Brauereien.
5. Wenn im Brauereibetriebe der Vergährungsgrad sich ändert, so muss man fragen:
   a) ist das Malz ein anderes geworden? oder
   b) ist die Maischmethode eine andere geworden?

   Normale Vergährung wird man in diesen Fällen durch Abänderung im Rohmaterial oder der Maischmethode herzustellen haben.
6. Sind aber Rohmaterial und Maischmethode unverändert, so ist Geilheit oder Trägheit der Hefe die wahrscheinliche Ursache der Veränderung des Vergährungsgrades; diese abzuändern, geben Gährungsführung und Hefebehandlung völlig in die Hand des Brauereileiters.
7. Nicht im Wechseln der Hefen, sondern in zweckmässiger Gährführung, welche sich nicht an ein Rezept bindet, ist das Heil zu suchen.
8. Wechseln der Hefe ist jedoch nothwendig, wenn eine verunreinigte Hefe vorliegt. Bei sehr starken Unterschieden in der Qualität des Malzes in Bezug auf den Gehalt an für die Hefe verdaulichen Eiweissstoffen kann ein Hefewechsel in Betracht gezogen werden.

Kohlenhydrate des Bierextractes. Zur Bestimmung der Isomaltose verwendete A. Bau[1]) völlig ausgegohrenes Bier mit Saazer (S) und Betriebshefe F (Reinkultur). Aus den Untersuchungen geht hervor, dass das Bier S Maltose nicht mehr enthält, sondern nur noch Isomaltose. Die Saazer Hefe kann im Biere Isomaltose nicht vergähren. Im Biere F ist weder Maltose noch Isomaltose in wahrnehmbarer Menge vorhanden. Der Unterschied im Endvergährungsgrad zwischen S und F beruht auf der Anwesenheit der Isomaltose. Auf dieses Verhalten gründet sich die Methode zur quantitativen Bestimmung der Isomaltose. Eine andere Verbindung als Isomaltose, welche durch S nicht, wohl aber durch F vergohren wird, konnte in Form eines Osazons nicht in den untersuchten Bieren dargestellt werden. Raffinose wird durch sehr kräftige Hefe vergohren, schwache Hefe spaltet sie zwar, doch bleibt dann Melibiose unvergohren. Es ist anzunehmen, dass Saazer Hefe wie schwache Hefe wirkt. In diesem Falle müsste das Bier S Melibiose enthalten. Das aus diesem dargestellte Osazon zeigte aber einen so reinen Schmelzpunkt, dass damit die Abwesenheit der Melibiose festgestellt ist. Selbst das

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1.

Vorkommen der Melibiose bezw. Raffinose in den Bierwürzen ist zweifelhaft. In dem durch Hefe F völlig vergohrenen Bier könnte an Kohlenhydraten nur Dextrin (ausserdem Gerstengummi) vorhanden sein. Die bisher übliche Methode bestand darin, dass das Reductionsvermögen des Bieres direct und nach dem Invertiren gegenüber Fehling'scher Lösung ermittelt und ersteres als Maltose, letzteres als Dextrose berechnet wurde. Die Differenz zwischen der Dextrose und der mit dem Factor 1,053 vermehrten Maltose, mit 0,9 multiplicirt, ergab die Zahl für das Dextrin. In der nachfolgenden Tabelle sind diese Zahlen als Rohmaltose, Dextrosewerth und Scheindextrin angegeben. Man setzte dabei voraus, dass Dextrin nicht reducirt und dass die Rohmaltose eben wirkliche Maltose ist. Es ist aber jetzt bekannt, dass die Dextrine ebenfalls reduciren; der Werth für Rohmaltose ist durch das Reductionsvermögen des Dextrines mitbedingt. Wie sich die Verhältnisse bei völlig ausgegohrenem Biere stellen, ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

| | Rohmaltose | Dextrosewerth | Scheindextrin | Dextrosewerth als Dextrin berechnet | Charakter des Bieres |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,036 | 4,552 | 3,115 | 4,097 | P |
| 2 | 1,292 | 4,950 | 3,231 | 4,455 | M |
| 3 | 0,869 | 3,677 | 2,485 | 3,309 | L |
| 4 | 1,010 | 4,359 | 2,966 | 3,923 | L |
| 5 | 0,673 | 2,784 | 1,868 | 2,506 | L |
| 6 | 0,610 | 2,654 | 1,811 | 2,389 | L |
| 7 | 0,445 | 2,000 | 1,377 | 1,800 | P |
| 8 | 0,426 | 1,738 | 1,161 | 1,564 | P |
| 9 | 0,924 | 3,532 | 2,303 | 3,179 | L |
| 10 | 3,554 | 12,747 | 8,104 | 11,472 | M |

Als Charakter des Bieres sind die Buchstaben P, M und L als Pilsener, Münchener und Lager angegeben; verstanden werden darunter die aus Pilsener, Münchener und Lagerbiermalz erzeugten Biere. Das Lagerbiermalz entspricht dem Berliner oder norddeutschen Charakter, ist also um etwas dunkler als Wiener Malz. Nr. 10 ist das oben erwähnte mit Hefe behandelte Bierextract.

**Hopfen.** Neuer Hopfenschädling ist nach C. Kraus[1]) ein kleiner Rüsselkäfer.

Entwicklung des Hopfens beschreiben eingehend Lermer und Holzner[2]). — Züchtung beim Hopfen nach C. Fruwirth[3]).

Hopfenbestandtheile untersuchten Brown und Morris[4]). Bekanntlich herrscht in England allgemein schon seit alter Zeit die Praxis

1) Mittheil. d. deutschen Hopfenbauver. 1893 Nr. 10.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 103 u. *259.
3) 22. Jahresber. d. österr. Brauerschule in Mödling 1893.
4) Transact. Inst. of Brewing 1893 S. 93; Wochenschrift f. Brauer. 1893 S. 245.

gewissen Bieren auf das Fass (Versandfass) trockenen Hopfen zu geben. Ueber die Wirkung dieses „trockenen Hopfens" der Biere besteht kein Zweifel. Der Hopfenzusatz verleiht dem Biere ein bestimmtes Aroma und einen bestimmten Geschmack, wirkt conservirend sowohl auf das Bier als auch auf das leere Fass nach dem Verzapfen des Bieres; er bewirkt eine raschere Klärung des Bieres und ruft eine bestimmte Nachgährung und Kohlensäureentwickelung hervor. Eine Hopfenprobe enthielt 1,6 Proc. Dextrose und 2,1 Proc. Lävulose. — Hopfen verzuckert Stärke, leichter noch die Maltodextrine. Versuche zeigten, dass die bekannte nachgährungserregende Wirkung des Hopfens auf Rechnung der Hopfendiastase zu setzen ist, die sich genau so verhält wie Malzauszug, nämlich die Amyloine oder Maltodextrine in leicht vergährbaren Zucker überführt, der dann von der im Biere vorhandenen Hefe vergohren wird. — Zur Bestimmung der diastatischen Kraft verschiedener Hopfensorten wurden 10 Grm. fein gemahlener Hopfen 48 Stunden bei 30° auf lösliche Stärke bezw. Maltodextrine einwirken gelassen. Die diastatische Kraft ist durch die gebildete Maltose ausgedrückt und stellt sich wie folgt:

| | | A Lösliche Stärke Grm. Maltose | B Amyloine Grm. Maltose |
|---|---|---|---|
| 1. | 1891er Mittel-Kentscher | 7,241 | 9,101 |
| 2. | 1892er „ | 7,955 | 9,309 |
| 3. | 1892er Worcester | 6,000 | 8,654 |
| 4. | 1892er Bayerischer | 3,752 | 5,665 |

Als ganze Hopfendolden auf Bier einwirkten, zeigte sich, dass die Hopfendiastase in 7 Tagen 69,7 Proc. der nicht krystallisirten Stärkeumwandlungsprodukte (Maltodextrine und Dextrine) in Zucker verwandelte, eine Menge, die mehr als genügend ist, zur Erklärung der stetigen Nachgährung eines trocken gehopften Bieres. Es sind hauptsächlich die Hopfensamen der Sitz des diastatischen Fermentes, Hopfenauszug ist ohne diastatische Wirkung, weil der Hopfengerbstoff die Diastase unlöslich macht.

Hopfengerbstoff. Nach Hayduck[1]) gibt Hopfengerbstoff mit Eiweissverbindungen einen Niederschlag, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, etwas weniger in kaltem; die Phlobaphenverbindung ist unlöslich. — Bei der Würzebereitung findet vor dem Hopfenzusatz die Ausscheidung des Albumins statt; dieses gerinnt durch die Siedehitze. Die löslichen Kleberbestandtheile der Gerste werden nun durch das Phlobaphen ausgefällt und diese Verbindung wird ausgeschieden, weil sie unlöslich ist. Dagegen bleibt die Verbindung des Gerbstoffes mit Eiweiss in der heissen Würze gelöst und scheidet erst später beim Erkalten der Würze zum Theil aus. Das fertige Bier enthält also Gerbstoff in Verbindung mit Eiweiss und möglicherweise, je nach der Zusammensetzung der Rohstoffe, von dem einen oder andern Stoffe einen Ueberschuss. Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn man eine Tanninlösung zum

1) Wochenschrift für Brauerei 1893 S. 813.

Biere setzt, stets ein starker Niederschlag entsteht, wodurch eben der Beweis erbracht ist, dass das Bier Eiweiss in Lösung enthält. Bier enthält meist 0,01 bis 0,02 Proc. Gerbstoff.

Hopfen wird von Briant u. A.[1]) besprochen. Hopfen verliert durch Lagern bedeutend an Werth; neuer Hopfen conservirt das Bier viel besser als alter. Eine Würze wurde auf 1 Hektoliter mit 1,87 Kilogrm. Hopfen gekocht; während des Hopfenkochens wurden von Zeit zu Zeit Würzeproben der Pfanne entnommen, auf einem kleinen Kühler gekühlt und in verschiedenen Gährbottichen mit den gleichen Mengen Hefe angestellt. Es wurde der Gährverlauf, der Vergährungsgrad und Geruch und Geschmack der Biere geprüft; die Biere wurden geschlaucht, mit etwa 0,14 Kilogrm. Hopfen trocken gehopft, gelagert und von Zeit zu Zeit untersucht:

| Kochdauer | Lösliches Eiweiss in Proc. der Trockensubstanz (N × 6,3) Würze | Bier |
|---|---|---|
| 3 Minuten (ohne Hopfen) . . . . | 5,80 | — |
| 20 „ (Hopfen in Theilgaben) . | 5,77 | 3,40 |
| 40 „ . . . . . . . . . . . | 5,81 | 3,36 |
| 60 „ . . . . . . . . . . . | 5,81 | 3,37 |
| 80 „ . . . . . . . . . . . | 5,77 | 3,37 |
| 100 „ . . . . . . . . . . . | 5,74 | 3,35 |
| 120 „ . . . . . . . . . . . | 5,81 | 3,34 |

Im Eiweissgehalt weisen demnach Würzen und Biere trotz der verschiedenen Kochdauer keine Unterschiede auf; doch waren die Biere beim Fassen verschieden in Bezug auf Aroma und Glanz. Die fertigen Biere waren um so glanzfeiner, je länger sie gekocht waren; die Biere, die unter 60 Minuten gekocht waren, liessen auch sonst zu wünschen übrig; das 20-Minuten-Bier schmeckte arm, das 40-Minuten-Bier schmeckte etwas besser, während das 60 Minuten lang gekochte Bier vollen Hopfengeschmack aufwies und auch sonst gute Eigenschaften hatte. Es wurde von allen Proben als die beste erklärt. Die Haltbarkeit der Biere war bei allen Proben die gleiche. — Nach Hayduck hindert das weiche $\alpha$-Harz das Wachsthum der Milchsäurebakterien; die antiseptische Wirkung der Hopfen in der Praxis muss sich demnach nach dem Säuregehalt der Biere beurtheilen lassen. Es wurden 2 Sude unter ganz gleichen Bedingungen gemacht, nur wurde die eine Würze mit 1,24 Kilogrm., die andere mit 2,48 Kilogrm. Hopfen pro Hektoliter gekocht:

A mit 1,14 Kilogrm., B mit 2,48 Kilogrm. Hopfen für 1 Hektoliter

| | Lösliches Eiweiss in Proc. der Extracttrockensubstanz vor dem Kochen | beim Ausschlagen |
|---|---|---|
| A . . . . | 5,93 | 5,75 |
| B . . . . | 6,01 | 5,83 |

1) Transact. Inst. of Brewing 1893 S. 149; Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 534.

Es ist bemerkenswerth, dass die grössere Hopfengabe nicht eine vermehrte Eiweissausscheidung zur Folge hatte. Die beiden Biere wurden bei 26 bis 28° gelagert; zur Zeit, als A gänzlich umgeschlagen war, war B noch fast ganz gesund. Der Säuregehalt der Biere war:

| | Tag der Prüfung | Säuregehalte |
|---|---|---|
| A | am 14. Februar (beim Fassen) . . | 0,090 Proc. |
| B | " " " " " . . | 0,099 |
| A | " 14. März . . . . . . . . . . | 0,198 |
| B | " " " . . . . . . . . . . | 0,180 |
| A | " 28. " . . . . . . . . . . | 0,252 |
| B | " " " . . . . . . . . . . | 0,216 |

Diese Versuche zeigen die conservirende Eigenschaft des Hopfens. Es wurde in dem einmal ausgekochten Hopfen stets noch eine beträchtliche Menge Gerbstoff nachgewiesen, der nicht in Lösung übergegangen war, der vielmehr erst beim zweit- oder drittmaligen Kochen in Lösung geht. Ist daher der Gerbstoff der antiseptische Bestandtheil des Hopfens, dann empfiehlt sich ein mehrmaliges Auskochen desselben; ist jedoch das Harz der antiseptische Bestandtheil, dann genügt ein einmaliges Kochen, um dem Hopfen die antiseptisch wirkenden Stoffe zu entziehen. Es wurde Hopfen so ausgekocht, die ganze Würze vorschriftmässig mit Hopfen gekocht (A), oder in zwei Hälften getheilt, von denen die eine mit dem ganzen Hopfen ($B_1$), die andere mit dem ausgekochten Hopfen von $B_1$ gekocht wurde ($B_2$). Der Eiweissgehalt der Würzen stellte sich wie folgt:

| | | Eiweiss Proc. der Extracttrockensubstanz |
|---|---|---|
| A | Zu Anfang des Kochens . . . . | 5,8 |
| $B_1$ | " " " " . . . . | 5,71 |
| $B_2$ | " " " " . . . . | 5,93 |
| A | Beim Ausschlagen . . . . . . . | 5,73 |
| $B_1$ | " " . . . . . . . | 5,73 |
| $B_2$ | " " . . . . . . . | 5,89 |

$B_1$ und $B_2$ wurden mit einander vermischt; beide Sude wurden dann mit derselben Hefe angestellt. Die Biere wurden während der Hauptgährung und auf dem Lagerfass von Zeit zu Zeit auf Säuregehalt, Geschmack und Geruch geprüft. Dabei erwiesen sie sich wesentlich verschieden in Geschmack und Aussehen. Das Bier B ($B_1 + B_2$) schmeckte hierbei herber als A, auch war das Bier A stets glanzfein. Der Säuregehalt der beiden Biere stellte sich wie folgt:

| | Tag der Prüfung | Säuregehalte |
|---|---|---|
| A | am 25. Februar (beim Fassen) . . | 0,090 Proc. |
| B | " " " " " . . | 0,090 |
| A | " 6. März . . . . . . . . . . | 0,090 |
| B | " " " . . . . . . . . . . | 0,095 |
| A | " 13. April . . . . . . . . . | 0,152 |
| B | " " " . . . . . . . . . . | 0,234 |

Das Bier A war während der ganzen Prüfungsdauer in allen Stücken zweifellos das beste.

Borsäure im Hopfen bestätigten O. Habermann[1]) und J. Brand[2]).

Behandlung von Hopfen. Nach Brewing Improvement Company (D. R. P. Nr. 70051) wird der Hopfen, zweckmässig in zerrissenem Zustande, der Einwirkung allmählich stärker erhitzter Luft bezw. von Gasen bis zu einer Temperatur von mindestens 100° so lange ausgesetzt, bis der Hopfen nicht nur vollkommen getrocknet ist, sondern weiterhin noch eine Röstung erfährt, zum Zwecke, denselben behufs Conservirung und Verbesserung von allen flüchtigen Bestandtheilen zu befreien und insbesondere das Hopfenbitter in Wasser und Bier vollständig löslich zu machen. Aus dem auf angegebene Weise präparirten Hopfen werden entweder durch Einweichen, Auslaugen oder Abkochen oder mittels irgend einer anderen Extractionsmethode Extracte hergestellt.

Apparat zum Auslaugen von Hopfen nach P. Bender und H. Stockheim (D. R. P. Nr. 66564 und 71003). Senkrecht auf einander stehende, durchbrochene Scheiben sind derart mit einer rotirenden Welle verbunden, dass letztere mit der Ebene der einen Scheibe oder Scheibengruppe zusammenfällt oder derselben parallel ist, von der anderen Scheibe oder Scheibengruppe hingegen in einem Winkel von etwa 45° geschnitten wird. Hierdurch werden die einzelnen Körner oder Pflanzentheile fortwährend verschoben und kommen mit immer neuen Flüssigkeitstheilen in Berührung.

Hopfenpressen bespricht O. Reinke[3]).

**Wasser.** Die Untersuchung von Wasser zu Brauereizwecken bespricht J. Ch. Holm[4]). Schimmelpilze entwickeln sich am häufigsten sowohl in Würze als in Bier. Auch in Bezug auf Anzahl der Vegetationen sind sie vorherrschend. In der Würze entwickeln sich demnächst am häufigsten die Bacterien; etwas über die Hälfte der Versuchsreihen enthielt diese Mikroorganismen. Bei Anwendung von Bier treten sie aber nur selten auf (4 bis 18 Proc.). Die Anzahl der Vegetationen ist auch geringer als die von Schimmelvegetationen. Auch die hefenähnlichen Zellen kommen selten vor, besonders wenn Bier als Nährflüssigkeit benutzt wird; bei Anwendung von Würze treten sie häufiger in den Versuchsreihen auf. Die Zahl der Vegetationen ist die geringste im Verhältnisse zu den anderen erwähnten Mikroorganismen. — Die Zahl der in Würze und Bier entwicklungsfähigen Bacterien bleibt das ganze Jahr hindurch ungefähr die gleiche. Von Schimmelpilzen trat in den Monaten Juli, August und September ein Maximum auf; in den übrigen Monaten schwankten die Zahlen nicht viel, waren jedoch in den Winter-

1) Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 1893 S. 1781.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 426.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 845.
4) Mittheil. a. d. Carlsberger Laboratorium; Allgem. Zeitschrift f. Bierbr. 1893 S. 139.

monaten October bis December besonders niedrig. Bei den hefenähnlichen Zellen waren die Schwankungen nicht gross, und sowohl in den Winter- und Frühlingsmonaten, als auch in den Sommer- und Herbstmonaten erwiesen sich sowohl Maxima wie Minima als miteinander abwechselnd. — Für den Brauereibetrieb ist es fraglich, ob die Anwesenheit von Mikroorganismen im Weichwasser einen merklichen Einfluss hat; denn die Gerstenkörner selbst geben eine Unmasse Keime an das Weichwasser ab. Zudem werden die Organismen beim Würzesieden getödtet. Dagegen ist im Gähr- und Lagerkeller die fortwährende Gefahr der Ansteckung gegeben; aber die Wichtigkeit derselben ist insbesondere im Gährkeller im Hinblicke auf die Anwesenheit reichlicher Mengen von Hefezellen, und, was den Lagerkeller betrifft, wegen der dort herrschenden Temperatur nicht sehr gross. Um die Beschaffenheit des Wassers für Nutzungszwecke zu prüfen, ist es besonders wichtig, dass man feststellt, ob die Mikroorganismen und insbesondere die Bacterien nach ihrer Zufügung in die Fläschchen sich (in Würze oder Bier) rasch oder langsam vermehren. Es ist klar, dass die Organismen, welche sich erst nach 4 bis 5 Tagen nach Beginn des Versuches entwickeln, in Bezug auf die Möglichkeit, sich weiter zu vermehren, schon geschwächt sein müssen, bevor sie sich unter den Bedingungen, welche sie durch die Vorgänge in der Brauerei erfahren, entwickeln werden; denn in mehr als einer Beziehung bieten die Laboratoriumsversuche denselben günstigere Bedingungen, als sie in der Brauerei finden. Sie können sich einerseits ohne Kampf mit den Hefepilzen entwickeln und andererseits ist die Temperatur, der sie ausgesetzt werden, die günstigste unter allen. Eine Gährung in kleinen Fläschchen, welche sterilisirte Würze enthalten, kann natürlich nie so verlaufen, wie eine Gährung, die in grossen Gährbottichen und hernach in Lagerkellern stattfindet. Obwohl die Schimmelpilze die grösste Häufigkeitsziffer aufweisen und auch in den Analysen mit Würze in grossen Mengen erscheinen, so ist deren Einfluss sicherlich doch ein geringer. Die Bacterien, deren Gegenwart in 56 bis 58 Proc. der mit Würze als Nährlösung gemachten Versuchsreihen beobachtet worden ist, kommen mit der Hefe in Berührung, wenn diese gewaschen wird, und gelangen mit dieser in die Gährbottiche, wo sie sich weiter vermehren. Ein Theil derselben wird mit dem Biere in den Lagerkeller gebracht, die übrigen setzen sich mit der Hefe zu Boden und gelangen mit der Stellhefe wieder in die Würze, in welcher sie, besonders wenn sie zahlreicher geworden sind, einen sehr schädlichen Einfluss haben können. Die Gefahr einer nachträglichen Vermehrung im Lagerkeller ist freilich nicht so gross, da in diesem die Temperatur eine niedrige ist; aber sobald das Bier mit krankheiterregenden Spaltpilzen angesteckt ist, so kann, nachdem es abgezogen und in eine höhere Temperatur gebracht ist, eine Krankheit so schnelle Fortschritte machen, dass das Bier nach kurzer Zeit nicht mehr verkäuflich ist. — Das Verhalten der Wasserkeime zu Gelatine, Würze und Bier zeigen folgende Versuche; 1 Kubikcentim. Wasser ergab Colonien

I.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peptongelatine | gab etwa | 8000 | grösstentheils Bacterien, |
| Würzegelatine | „ „ | 14 | Schimmelformen, |
| Würze | „ „ | 5,4 | Bacterien und Schimmelformen, |
| Bier | „ „ | 0,8 | Schimmel. |

II.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peptongelatine | gab etwa | 350 | Bacterien, |
| Würzegelatine | „ „ | 8 | Schimmel, |
| Würze | „ „ | 5,3 | Bacterien und Schimmel. |
| Bier | „ „ | 0,8 | Schimmel. |

III.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peptongelatine | gab etwa | 370 | Bacterien, |
| Würzegelatine | „ „ | 4 | „ |
| Würze | „ „ | 1,1 | Schimmel und Torula, |
| Bier | „ „ | 0,4 | Schimmel. |

Bei dem letzten Versuche traten also ganz andere Formen in Würze und Bier, als in den Nährgelatinen auf.

Biologische Untersuchung des Wassers für Brauereizwecke. H. Wichmann[1]) empfiehlt, statt wie Hansen vorschreibt, die Wasserprobe erst mit Würze oder Bier zu mischen, das Wasser direct zuzufügen, wobei er allerdings die Grösse des Tropfens etwas geringer wählt, so dass statt 20 Tropfen jetzt erst 40 Tropfen auf 1 Kubikcentim. kommen. Diese Abänderung hatte zur Folge, dass die Befunde jetzt auch mit denen der Plattenkulturen (namentlich der Würzegelatineplatten) besser übereinstimmten. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass durch das Weglassen der ersten Mischung von Wasser und Würze die vorhandenen Zoogloeen weniger auseinanderfallen, wodurch eine geringere Anzahl Kölbchen inficirt wird. — Bei Feststellung des sog. Zerstörungsvermögens des Wassers, bezogen auf Würze und Bier, beschickt er 4 Freudenreich-Kölbchen, je 10 Kubikcentim. Würze (Bier) enthaltend, mit 1 bis 0,75, 0,50 und 0,25 Kubikcentim. von dem betreffenden Wasser, schüttelt tüchtig auf und stellt sie dann in einen Thermostaten, der auf 25° eingestellt ist. Täglich zu derselben Stunde werden die Kölbchen beobachtet und etwaige Veränderungen notirt, am fünften Tage wird der Versuch abgebrochen. Die Würzen sollen klar sein und bei den fortlaufenden Versuchen von gleicher Gradhaltigkeit und gleichem Alter bezüglich des sterilen Zustandes. Frisch sterilisirte Würzen verhalten sich anders als länger gestandene. Das Zahlenmaterial, das man durch die Beobachtung der vier Kölbchen erhält, besteht aus der Angabe der Verdünnung Nr. 1, 2, 3, 4 und den Zahlen für jenen Tag, an welchem eine Trübung oder Veränderung in einem bestimmten Kolben eingetreten ist. Z. B.

| | |
|---|---|
| Verdünnung der Würze: | 1, 2, 3, 4, |
| Tag der Trübung: | 2, 3, 3, 5. |

Für die Berechnung ist maassgebend, dass ein Wasser um so besser sein wird, je später die Zersetzung der Würze (des Bieres) eintritt. Die

1) Mittheil. d. österr. Versuchsstat. f. Bierbr. Heft 5.

Fähigkeit, Zersetzung hervorzurufen, würde daher mit dem Steigen der Tageszahl fallen. Um direct auf das Wasser beziehen zu können, muss die Berechnung eine Zahl ergeben, welche mit dem Wachsen der Schädlichkeit ebenfalls wächst. Dies erreicht man durch Einführung eines ständigen Factors für jeden Tag, mit welchem die Verdünnungszahlen zu multipliciren sind; indem man die Produkte für die 4 Verdünnungsstufen zusammenzählt, erhält man eine Zahl als den Ausdruck des Zerstörungsvermögens eines bestimmten Wassers auf Würze oder Bier. Für jenes Wasser, welches die Würze schon am ersten Tage, das Bier aber am dritten Tage in allen 4 Kölbchen zu trüben vermag, wurde das Zerstörungsvermögen mit 100 bezeichnet. Bei Würze ist der Factor für den 1., 2., 3., 4., 5. Tag: 10, 8, 6, 4, 2; daher

| Verdünnungsstufe der Würze | | Factor für den ersten Tag | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | × | 10 | = | 10 |
| 2 | × | 10 | = | 20 |
| 3 | × | 10 | = | 30 |
| 4 | × | 10 | = | 40 |
| | | | | 100 = Zerstörungsvermögen. |

Für Bier müssen andere Factoren gewählt werden, da es die Keime schwerer und langsamer aufkommen lässt. Erfahrungsgemäss kann man dasjenige Wasser, welches am dritten Tage in allen 4 Kölbchen Zerstörung hervorruft, als das schlechteste annehmen. Das Zerstörungsvermögen dieses Wassers wird auch mit 100 bezeichnet. Der Factor bei Bier für den dritten Tag muss daher 10 sein, derselbe also wie bei Würze für den ersten Tag. Der Würzefactor für den dritten Tag ist 6. 6 : 10 stellt also das Verhältniss der Factoren bei Würze und Bier für den dritten Tag dar. Die Bierfactoren für die 5 Tage gestalten sich unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses folgendermaassen:

1. Tag 16,7, 2. Tag 13,3, 3. Tag 10, 4. Tag 6,7, 5. Tag 3,3.

Da es umständlich sein würde, mit zweierlei Factoren zu rechnen, schlägt Wichmann vor, die Würzefactoren auch für die Berechnung des Zerstörungsvermögens des Bieres zu Grunde zu legen, wobei allerdings mit $^{10}/_{6} = 1,67$ zu multipliciren wäre. Das Resultat ist dann das nämliche, als wenn wir mit den eigentlichen Bierfactoren gerechnet hätten.

Berechnungs-Beispiel:

| Würze-Kölbchen | trübte sich nach Tagen | der Factor für den Tag ist | | Verdünnungsstufe der Würze | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 (mit 1 Kubikcentim. Wasser) | 2 | 8 | × | 1 | = 8 |
| „ 2 ( „ 0,75 „ „ ) | 3 | 6 | × | 2 | = 12 |
| „ 3 ( „ 0,5 „ „ ) | 3 | 6 | × | 3 | = 18 |
| „ 4 ( „ 0,25 „ „ ) | 4 | 4 | × | 4 | = 16 |
| | | Zerstörungsvermögen | | | = 54 |

| Nr. | Bezeichnung des Wassers und Bemerkungen | | Platten-culturen nach Koch Gelatine: Pepton | Platten-culturen nach Koch Gelatine: Würze | Kölbche- culture nach Han: Würze | Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Brunnen: | Ammoniak und Spuren salpetriger Säure. Cladothrix und Diatomeen. | 25 000 | 300 | 100 | |
| 2 | „ | sehr unrein, abnorm hoher Gehalt an organischer Substanz; Härte 30. Im Absatz Stärke, Infusorien, Räderthierchen, Bacterien. | 41 000 | 1 200 | 100 | |
| 3 | Quelle: | sehr reines Wasser; weich. Bacillus fluorescens liquefaciens in der Mehrzahl. | 390 | 0 | 45 | |
| 4 | Zieh-Brunnen: | auf Würzegelatine Bacterien in grosser Zahl wie sonst nur bei Abwässern. Keine chemische Analyse. | 525 200 | 60 600 | 100 | |
| 5 | Brunnen: | viel Salpetersäure; hart, auf Würfelgelatine Monilia Torula u. Bacterien. | 44 000 | 110 | 100 | |
| 6 | „ | Salpetrige Säure und Ammoniak. Chlor und Alkalien. Kein Absatz. | 6 080 | 3 470 | 100 | |
| 7 | „ | Etwas Ammoniak. Viele Fäulnissbacterien. | 6 850 | 0 | 15 | |
| 8 | „ | Ammoniak in grosser Menge, hohe Oxydirbarkeit, getrübt, viel Schimmel. | 14 700 | 720 | — | |
| 9 | „ | auf Würzegelatine nur Torula. Keine chemische Analyse. | 160 | 6 | 10 | |
| 10 | „ | Viel Salpetersäure, Cladothrix, Diatomeen; Amöben, Infusorien und Räderthierchen. | 5 760 | 40 | 20 | |
| 11 | „ | Salpetersäure noch zulässig, Härte gering, grosser erdiger Absatz. | 4 700 | 50 | 25 | |
| 12 | „ | Auf Würzegelatine nur Torula. Keine chemische Analyse. | 104 | 4 | 0 | |
| 13 | Tief-Brunnen: | sehr weich 4,6°. Ammoniak vorhanden. Bodensatz mit Eisenhydroxyd. Auf Würzegelatine Torula. | 340 | 60 | 0 | |
| 14 | Brunnen: | Viel Chlor und Salpetersäure. Salpetrigsäure und Ammoniak, grosse Härte, 41°. Monilia. | 3 500 | 50 | 0 | |
| 15 | Leitung: | auch chemisch sehr gut. Auf Würzegelatine nur Torula und Schimmel. | 960 | 18 | 0 | |

## Nach Wichmann.

| Würze | | | | | Bier | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verdünnung | | | | Zerstörungs-vermögen | Verdünnung | | | | Zerstörungs-vermögen |
| Kubik-centim. | 0,75 Kubik-centim. | 0,5 Kubik-centim. | 0,25 Kubik-centim. | | 1,00 Kubik-centim. | 0,75 Kubik-centim. | 0,5 Kubik-centim. | 0,25 Kubik-centim. | |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 80 | 5 | 5 | 5 | 5 | 33 |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 80 | 5 | 5 | 5 | — | 20 |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 80 | — | — | — | — | 0 |
| 2 | 3 | 3 | 3 | 62 | 3 | 4 | 4 | 4 | 70 |
| 2 | 3 | 3 | 3 | 62 | 3 | 5 | 5 | 5 | 40 |
| 2 | 2 | 4 | 4 | 52 | 4 | 4 | 4 | — | 40 |
| 3 | 3 | 4 | 4 | 46 | — | — | — | — | 0 |
| 2 | 2 | 3 | — | 42 | — | — | — | — | 0 |
| 3 | 3 | 3 | — | 36 | — | — | — | — | 0 |
| 3 | — | 4 | 5 | 26 | 4 | — | — | — | 7 |
| 4 | 5 | 4 | — | 20 | 4 | — | — | — | 7 |
| 3 | 4 | — | — | 14 | — | — | — | — | 0 |
| 3 | — | — | — | 6 | — | — | — | — | 0 |
| 5 | 5 | — | — | 6 | — | — | — | — | 0 |
| — | 5 | — | — | 4 | — | — | — | — | 0 |

| Bier-Kölbchen | trübte sich nach Tagen | Bier- (Würze-) Factor f. d. Tag | | Verdünnungsstufe | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | 3 | (10,0) 6 | × | 1 | = (10) | = 6 × 1,67 |
| „ 2 | 4 | ( 6,7) 4 | × | 2 | = (13,4) | = 8 × 1,67 |
| „ 3 | 5 | ( 3,3) 2 | × | 3 | = ( 9,9) | = 6 × 1,67 |
| „ 4 | 5 | ( 3,3) 2 | × | 4 | = (13,2) | = 8 × 1.67 |
| | | Zerstörungsvermögen für Bier | | | = (47) | = 28 × 1,67 |

Da die Würzefactoren leichter zu merken sind und durch sie die Berechnung einfacher wird, ist ihr Gebrauch bequemer. In der vorstehenden Tabelle (S. 904 und 905) sind die Resultate einer grösseren, sich über ein halbes Jahr erstreckenden Versuchsreihe zusammengestellt und dabei die Wässer nach der Grösse des Zerstörungsvermögens für Würze geordnet. Spalte 2 enthält die Zahl der in 1 Kubikcentim. Wasser auf neutraler Peptongelatine angegangenen Keime, Spalte 3 desgleichen für Würzegelatine, Spalte 4 und 5 geben die Procente jener Kölbchenkulturen an, bei welchen die Würze und das Bier zerstört wurden. In den folgenden Spalten bedeuten die Zahlen die Anzahl der Tage, nach deren Verlauf Trübung oder Zersetzung in den Kölbchen bemerkt wurde, während daneben die in obiger Weise berechneten Zahlen für das Zerstörungsvermögen eingesetzt sind. Vergleicht man die in dieser Tabelle gegebenen Resultate, so finden wir nur bei Nr. 1, 2, 10 und 11 einige Uebereinstimmung bei den verschiedenen Methoden; in der Mehrzahl zeigen sich ziemlich grosse Abweichungen. Als gut in jeder Beziehung sind nur 3 Wasser, Nr. 12, 13 und 15 zu bezeichnen. Wasser 3 besitzt einen geringen Keimgehalt, enthält aber darunter viel Würzeschädlinge; Wasser 9 hat ebenfalls trotz geringer Keimzahl ein grosses Zerstörungsvermögen für Würze, andererseits zeigt Wasser 14 trotz hoher Keimzahl ein solches nicht. — Wichmann schlägt folgende Ausführung der biologischen Wasseruntersuchung vor: Plattenkulturen sind vier auszuführen: drei mit Peptongelatine und zwar mit 1, $^1/_4$ und $^1/_{20}$ Kubikcentim. Wasser; eine mit Würzegelatine mit 1 Kubikcentim. Wasser. Zählung und womöglich Bestimmung der einzelnen Arten. Für die Kölbchenkulturen nach Hansen und nach der neuen Methode zusammen benutzt man 25 Kölbchen mit je 10 Kubikcentim. Würze und 25 Kölbchen mit je 10 Kubikcentim. Bier. 20 Kölbchen jeder Art werden mit je 1 Tropfen = $^1/_{40}$ Kubikcentim. Wasser (Hansen's Methode), weitere 4, welche genau bezeichnet sind, mit $^1/_4$, $^1/_2$, $^2/_3$ und 1 Kubikcentim. Wasser beschickt (neue Methode). Das 25. Kölbchen dient als Controlkölbchen oder zur Verdünnung des Wassers, wenn die benutzte Pipette zu grosse Tropfen liefern sollte. Das Resultat der Hansen'schen Kultur ist in Procenten auszudrücken, das der neuen Methode in oben angegebener Weise zu berechnen und als Zerstörungsvermögen anzugeben.

Bier aus bittersalzhaltigem Brauwasser, welches abführend wirkte, hatte nach Kuhla folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Extract . . . . . . . . . | 4,522 |
| Maltose (Zucker) . . . . . | 0,989 |
| Alkohol . . . . . . . . . | 3,189 |
| Milchsäure . . . . . . . . | 0,072 |
| Essigsäure . . . . . . . . | 0,016 |
| Stickstoff . . . . . . . . | 0,062 |
| Eiweiss . . . . . . . . . | 0,387 |
| Asche . . . . . . . . . | 0,274 |
| hiervon Kalk . . . . . | 0,021 |
| Magnesia . . . | 0,043 |
| Schwefelsäure . . | 0,074 |
| Stammwürze . . . . . . . | 10,73 |
| Scheinbarer Extractgehalt . . | 3,09 |
| Wirklicher Extractgehalt . . | 4,52 |
| Scheinbare Vergährung . . | 71,24 |
| Wirkliche Vergährung . . | 57,87 |

Dazu bemerkt M. Delbrück[1]: Der Einfluss der Magnesiasalze in mässiger Menge ist kein ungünstiger. Wenigstens ist ihm eine Brauerei bekannt, die seit Benutzung von Magnesia haltigem Wasser, das aus Magnesitfelsen kommt, entschieden bessere Erscheinungen im Brauereibetriebe beobachtet. Die Gährungen mit ihren Begleiterscheinungen sind bessere, die Biere schaumhaltiger und besser im Geschmack, die Hefe gesunder und leistungsfähiger. Dies verwundert nicht, da die Magnesiumsalze gute Hefenährsalze sind. Erwähnt wird noch, dass das Brauwasser einer Brauerei nur Magnesiasalze und überhaupt kein Kochsalz enthält.

Wirkung einiger Salze im Brauwasser auf die Malz- und Bierbereitung. Ch. G. Matthews[2] und Holzner[3] stellen bez. Angaben zusammen.

Kochsalz im Bier. Nach Moritz ist ein gewisser Gehalt an Chloriden im Brauwasser zur Herstellung von klarem und bald consumreifem Pale Ale nützlich und nothwendig. Heron gibt die Mengen an Mineralstoffen, die ein Wasser zur Herstellung von Ale aufweisen soll, wie folgt an: 57,08 Grm. Gyps, 11,42 Grm. Magnesiumsulfat, 21,41 Grm. kohlensaurer Kalk, 14,27 Grm. Kaliumsulfat, 7,13 Grm. Chlormagnesium und 42,81 Grm. Kochsalz in 1 Hektoliter. — Die Wirkung des Kochsalzes im Brauwasser beruht in einer Beeinflussung der Diastase während des Maischens und in der vortheilhaften Ausscheidung der Eiweissstoffe im Hopfenkessel; Kochsalz verleiht dem Biere Glanz und Haltbarkeit. Es ist zwar zuzugeben, dass eine ganze Anzahl Brauereien ausgezeichnetes Bier mit Wasser herstellen, das wenig Kochsalz oder andere Chloride enthält, z. B. Bass & Co.; doch enthalten die Biere dieser Brauereien nicht unerhebliche Mengen von Gyps und anderen Sulfaten, die entweder von Natur in den Wässern sind oder nachträglich hinzugefügt werden. Diese Biere lagern aber lange und haben eine lang

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 784.
2) Transact. of Inst. of Brewing 6 S. 109; 7 S. 175.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 269.

andauernde Nachgährung. Das Bier der Firma Bass & Co. enthält folgende Mengen an Mineralstoffen:

| | | |
|---|---|---|
| Kalium- und Natriumchlorid . . . . . | 46,95 | Grm. im Hektoliter |
| Sulfate von Calcium (Gyps) und Kalium . | 152,57 | „ „ „ |
| Phosphate von Calcium, Magnesium u. s. w. | 89,06 | „ „ „ |

In England ist es vielfach gebräuchlich, das Wasser für Schankbiere mit Chloriden, das für Lagerbiere mit Sulfaten, insbesondere Gyps, zu behandeln. Es enthielten Kochsalz oder andere Chloride:

| | | |
|---|---|---|
| London Pale Ale (Barklay, Perkins & Co.) . | 122,66 | Grm. im Hektoliter |
| London Stout (City of London Company) . | 93,94 | „ „ „ |
| Burton Strong Ale . . . . . . . . . | 92,51 | „ „ „ |
| Essex Pale Ale . . . . . . . . . . | 66,34 | „ „ „ |
| Yorkshire Ale . . . . . . . . . . . | 165,05 | „ „ „ |
| Norfolk (Lacon & Co.) . . . . . . . | 111,31 | „ „ „ |

Der grösste Theil des Salzes wurde dem Brauwasser hinzugefügt und dann ist die Wirkung am vortheilhaftesten; doch wird auch noch später bei der Stärkung des Zeuges mit Malz- oder Weizenmehl Salz verwandt, allerdings eine sehr kleine Menge; diese Sitte ist schon uralt. Die hierbei verwendete Salzmenge beträgt 10 bis 30 Grm., im Durchschnitt 15 Grm. für 1 Hektoliter. Moritz versuchte die Wirkungsweise dieser Salzmenge beim Stärken des Zeuges zu ermitteln; er konnte jedoch bei seinen Versuchen keine Einwirkung feststellen. Doch räth er in Folge dessen nicht etwa von dieser Sitte ab; schon die Thatsache, dass hunderte von Brauern seit vielen Jahren unter das Malzmehl Salz mischen, lässt keinen Zweifel übrig, dass es gute Dienste leistet. Ueberschreitet aber der Salzgehalt des Wassers 128 Grm. im Hektoliter, so hört er auf, technisch günstig zu wirken; die Gährungen werden gestört, und das Bier wird schlechter. Eine Firma war genöthigt, mit dem Brauen auszusetzen, weil ihr Brauwasser 114 bis 128 Grm. Kochsalz im Hektoliter enthielt. Wässer von diesem Salzgehalte liefern in Folge der Concentration des Wassers im Hopfenkessel und auf der Kühle zuzüglich des Kochsalzes aus den Materialien Bier mit 185,5 Grm. Salz im Hektoliter. Schon aus rein technischen Gründen muss daher der Brauer den Kochsalzgehalt des Brauwassers und somit auch des Bieres auf einer niedrigen Stufe halten.

Nach Windisch ist es bekannt, dass auch in deutschen Brauereien früher und auch wohl hin und wieder noch jetzt ein Zusatz von Kochsalz zum Brauwasser, wenn auch nur ein mässiger, geübt wurde. Bekannt sind jedoch auch anderseits die gewaltigen Schwierigkeiten, die ein in Folge von Verunreinigung mit Fabrik- und Salineabwässern abnorm hoher Salzgehalt des Elb- und Saalewassers den Brauereien, die mit diesem Wasser zu brauen gezwungen sind, verursacht.

Brennstoffverbrauch der Versuchs- und Lehrbrauerei i. J. 1892. Nach W. Goslich[1]) lieferte die Darre mit

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 185.

74 Tonnen Braunkohle 132,8 Tonnen Malz, so dass für Herstellung von je 100 Kilogrm. Darrmalz 55,8 Kilogrm. Kohle verbrannt werden, welche 81 Pfennige kosten. Die Darre ist von der Maschinenfabrik Richard Papperitz in Berlin gebaut worden, steht mit 3 ihrer Umfassungswände frei und hat eine verhältnissmässig geringe Hordengrösse im Vergleich zu den Aussenwänden. Das Malz wird sehr hoch mit 85° R. abgedarrt und alle 24 Stunden abgeräumt. Während der Nacht jedoch und an Sonn- und Feiertagen wird nicht gefeuert, so dass ein höherer Kohlenverbrauch als im Grossbetrieb erklärlich erscheint.

Das Sudhaus erforderte 123,8 Tonnen böhmische Braunkohle.

Im Jahre 1892 sind 141 Sude für die Brauerei und 27 Sude für die Hefenfabrik gemacht worden. Für die Brauerei wurden 141 200 Kilogrm., für die Hefenfabrik 13 950 Kilogrm. Malz verbraut. Da die Würzen der Hefensude nicht gekocht wurden, soll die Hälfte, nämlich 6975 Kilogrm. angenommen werden, so dass im Ganzen 148 175 Kilogrm. Malz als fertig verbraut in Rechnung gestellt werden können.

Für je 100 Kilogrm. Malz sind somit 83,54 Kilogrm. Kohle zum Verbrauen verbrannt, was 121 Pfennige Kosten verursacht.

Die Heizfirma J. A. Topf und Söhne in Erfurt, welche die Pfannenfeuerungen ausgeführt hat, hat einen Kohlenverbrauch von 60 Kilogrm. für je 100 Kilogrm. Malz garantirt und bei den verschiedenen Heizversuchen auch nachgewiesen, dass sogar noch weniger verbraucht werden kann. Da nicht täglich gebraut wird, kühlt das Mauerwerk jedesmal stark aus, und es gebrauchen die Montagssude nach den angestellten Versuchen jedesmal 50 Kilogrm. Kohle mehr als die auf diesen Tag folgenden Sude. Da 50 Montagssude im Jahre gemacht worden sind, sind somit zu dem normalen Kohlenverbrauch noch $50 \times 50 = 2500$ Kilogrm. zuzuzählen. Immerhin dürfte dieser dann erst betragen:

$$1481,75 \times 60 + 50 \times 50 = 91\,405 \text{ Kilogrm.}$$

Der Verlust beträgt demnach noch 32 385 Kilogrm. oder 470 Mk., welcher durch grössere Geschicklichkeit der die Feuerung bedienenden Brauer vermieden werden könnte, welche zu viel und zu selten einfeuern und die Kohlen nicht genügend zerschlagen.

Extractausbeute aus dem Malz. E. Prior[1]) empfiehlt für die Brauereien zur Erzielung einer thunlichst hohen Ausbeute aus dem Malze:

1) Reinigung und Sortirung der Gerste.
2) Entfernung der Schwimmgerste.
3) Gründliche Entkeimung und Reinigung des Malzes.
4) Thunlichst feine Schrotung des Malzes vor dem Vermaischen.
5) Schroten des Malzes auf Schrotmühlen mit Walzen und Controllapparat.
6) Einmaischung vermittels Vormaischapparat.
7) Die Ansammlung weissen Teiges unter dem Senk- oder Läuterboden ist zu verhindern.
8) Der Oberteig ist nicht zu entfernen, sondern mit den Trebern umzustechen und auszulaugen.

---

1) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 457.

9) Die Temperatur des Anschwänzwassers soll 68 bis 72,5° (55 bis 58° R.) betragen.

10) Es sind zwei Nachgüsse zu machen, der erste mit 100 Liter, der zweite mit 50 Liter Wasser auf 1 Hektoliter Malz.

Aufhackmaschine für Läuterbottiche von C. A. Neuerburg (D. R. P. Nr. 70 391) wird schraubenförmig durch hydraulischen Druck auf- und abwärts bewegt. Das Aufhacken geschieht mit dieser Maschine von unten nach oben, so dass bei jeder Umdrehung eine Schicht in die Höhe geschoben und die nächst höher liegende Schicht locker auf die untere gelegt wird. Durch das auf diese Weise erzielte Auflockern des Trebergutes kann das Aufgusswasser alle Theile leicht durchdringen. Zum Austrebern stellt man die Messer der Aufhackmaschine, welche einen ovalen Querschnitt haben, schief und lässt die Maschine von oben nach unten laufen, damit nur jeweilig eine niedere Schicht bei jedem Rundgang nach dem Treberausstoss geschafft und dadurch weniger Kraft beansprucht wird.

Betriebsaufsicht bei der Würzegewinnung. Nach Windisch[1]) lässt sich der Unterschied zwischen der theoretischen und praktischen Malzausbeute in der Hauptsache auf die mangelhafte Auslaugung der Treber zurückführen; der grösste Theil der Extractdifferenz entfällt auf die Würze, die als solche in den Trebern stecken bleibt, viel weniger auf die unaufgeschlossenen und ungelösten Extractivstoffe. Der Unterschied in der Ausbeute bei Verwendung von Grobschrot und Feinschrot ist bei gutem Malze nur gering; die Verschiedenheit des Schrotens in der Praxis und im Laboratorium kann daher nicht wesentlich den Unterschied zwischen theoretischer und praktischer Ausbeute des Malzes bedingen. Der Maischprocess dauert ausserdem so lange in der Praxis, bedeutend länger als beim Laboratoriumsversuch, dass den Extractivstoffen des Malzes hinlänglich Gelegenheit gegeben wird, in Lösung zu gehen; die Untersuchung der Treber auf noch verzuckerbare Extractivstoffe zeigt ausserdem fast immer, dass diese nur in recht geringer Menge vorhanden sind. Der Unterschied zwischen theoretischer und praktischer Malzausbeute liegt ausserdem begründet in der Methode der Malzuntersuchung, speciell der Berechnung der Ausbeute. Würde man im Laboratorium das Malz ebenso verarbeiten und die Ausbeute ebenso berechnen, wie dies in der Praxis geschieht (d. h. durch Aussüssen der Treber u. s. w.), so würde man zu wesentlich niedrigeren Extractausbeutezahlen gelangen, als bei der Berechnung der Ausbeute nach der Proportionalitätsmethode. Es beweist dies eben, dass die Minderausbeute in der Praxis gegenüber der Laboratoriumsausbeute wesentlich durch die Würze bedingt wird, die in den Trebern stecken bleibt.

Verarbeitung von Malzmehl. Nach A. Kempe[2]) ist es im Vergleich mit dem bisher üblichen Verfahren der Verarbeitung von Malzschrot in Läuterbottichen wegen des hohen Müllereiverlustes, ent-

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 767.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 Nr. 48.

schieden unvortheilhaft, von den Hülsen befreites Malzmehl zu verarbeiten, trotz hoher Ausbeute des letzteren. Es liegt eine Ersparniss von etwa 5,5 bis 6 Procent in der Verarbeitung von Malzmehl mit der Hülse gegen das Verarbeiten von Malzschrot. Die Filterpresse ist ein Apparat, vollkommen geeignet, bei der Verarbeitung von Malzmehl das Abläutern und vollkommene Aussüssen des Maischgutes zu ermöglichen und ist daher der Beachtung der Brauer behufs weiterer Ausbildung der Arbeitsmethoden durchaus zu empfehlen.

Verarbeitung von Reis. Nach Windisch[1]) soll man durch Probesude feststellen, ob der Reiskleister am zweckmässigsten mit einzumaischen, oder der ersten, zweiten oder dritten Dickmaische zuzusetzen ist. Jedenfalls wird man aber für den Anfang gut thun, die Verzuckerung des Reises in den Pfannen durch die Jodprobe zu controliren.

Bierbereitung in den Vereinigten Staaten beschreibt J. Vuylsteke[2]).

Kühlen für Bierwürze von E. Fehr (D.R.P. Nr. 63 082), — P. Bender (D.R.P. Nr. 68 723), — C. A. Hoz (D.R.P. Nr. 68 563 und 68 839), — W. Schmidt (D.R.P. Nr. 68 591), — H. Stockheim und P. Bender (D.R.P. Nr. 71 506).

Zerstäuber für Bierwürze von Ch. H. Fisher (D.R.P. Nr. 67 846).

Würzekühler. Nach J. Leugering (D.R.P. Nr. 67 843) ist zwischen Braupfanne und Gelägerbottich in die Heisswürzeleitung ein schnell wirkender Kühler eingeschaltet, um unter Ausschluss von atmosphärischer Luft und Zuführung keimfreier Luft die kochende Würze plötzlich auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen und dadurch eine grössere Ausscheidung des Pflanzeneiweisses zu bezwecken, sowie das Nachdunkeln der Würze und eine Geschmacksveränderung des Bieres zu vermeiden.

Arbeiten ohne Kühlschiff. Nach Reinke[3]) bewährt sich das Verfahren von Leugering. Die Biere halten sich ausserordentlich lange, man spart 10 Procent Hopfen, arbeitet schnell, bekommt die Würze sehr klar herunter in den Bottich und hat bei geeigneter Lüftung auch einen guten Vergährungsgrad. Die Biere schmecken angenehm, nicht fade und auch nicht bitter. Wenn man sich klar macht, welche Vorgänge eigentlich beim Ausschlagen der heissen Würze eintreten, so ist fest zu halten, dass es ausser der Oxydation auch noch auf die Entfernung flüchtiger Stoffe ankommt. Es kommt bei Verwendung minderwerthiger Hopfen, die ja lange Zeit vor dem Ausschlagen zugesetzt werden, darauf an, dass die unangenehm riechenden ätherischen Oele zum Theil oxydirt und als Baldrianverbindungen fortgejagt werden, aber da

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1122.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 410.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 450 u. 769.

es schwer ist, Aether aus Wasser vollständig zu entfernen, so wird es bei manchen hochsiedenden Stoffen noch schwieriger sein, und es ist nicht unmöglich, dass das Kühlschiff ganz besonders gut gewirkt hat in dem Sinne, dass durch die Lüftung beim Ausschlagen der heissen Würze Stoffe abgeführt werden, die dem Biere unter Umständen einen unangenehmen Geschmack geben. Man beobachtet ja auch, dass, wenn man den Exhaustor nicht stark arbeiten lässt, das Bier einen faden Geschmack bekommt; denn eine gewisse Abführung der Gase ist nöthig. Leugering gibt zu, dass man eine gewisse Lüftung vornehmen muss, weil das Bier sonst zu viel flüchtige Stoffe enthält, die auf den Geschmack einwirken; durch die heisse Luft werden viele Stoffe zum Theil oxydirt und löslich gemacht. Es liegt ein gewisser Widerspruch darin, wenn man behauptet, dass beim heissen Lüften der Würze Hopfenharze unlöslich werden, und dass doch eine Hopfenersparniss von 10 Proc. beobachtet worden sei. Vielleicht ist es möglich, durch genaues Studium der einzelnen Körper die Sache klar zu stellen, zunächst aber existiren noch Widersprüche, die schwer zu lösen sind. Jedenfalls sollten die Kühlschiffanlagen verlassen werden.

Apparat zum Lüften und Kühlen der Würze von Böhm. Ein cylindrischer Bottich ist mit geschlossener Decke versehen, welche ein Abzugsrohr mit Klappe hat, um den Dampf abzuführen. Ferner hat der Bottich ein Mannloch zum Reinigen und ein Schauloch zur Beobachtung der Würze, wozu im Innern eine electrische Lampe angebracht ist. Die Vertheilung der Würze geschieht durch ein eigenthümliches Vertheilungsrohr über den ganzen Bottich, während entgegengesetzt sterilisirte Luft eintritt, so dass eine hinreichende Zuführung von Sauerstoff zur als Regen herabfallenden Würze geschieht und auch zur Vorkühlung beiträgt. Die eigentliche Kühlung der Würze wird durch eine im Bottich eingebaute Schlangen-Kühlvorrichtung bewirkt, welche noch durch ein Rührwerk unterstützt wird. — O. Reinke[1]) hat eine solche Vorrichtung in der Schlossbrauerei Stettin beobachtet. Der Sud von 2750 Kilogrm. wird über den Hopfenseiher ausgeschlagen, gelangt in den beschriebenen Apparat in etwa 25 Minuten, so dass der Würzeregen durch die durch Möller'sches Filter filtrirte Luft fällt, auch durch die Kühlvorrichtung sofort auf etwa 81° gekühlt wird. Nun ruht die Würze 1 Stunde, wobei sich der Trub absetzt. Die Schlangenrohre sind auch mit dem Trub belegt der sich jedoch beim Reinigen leicht entfernen lässt; die Rohre zeigten glänzende Fläche. Es wird dann mit einem Schwimmheber die Würze abgehoben und zum Kühler geführt; auch hier wird die Würze durch filtrirte Luft vor Infection geschützt und gelüftet. Der Trub aus dem Bassin gelangt auch sofort über den Kühler und dann in Trubsäcke, also sehr zweckmässig in gekühltem Zustande zur Filtration. Die Würze im Bottich erhält gleichzeitig durch Kellerlüftung mit gekühlter und filtrirter Luft Oberflächenlüftung. Es gelangten auf 1 Hectoliter Würze

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 941.

heiss 0,848 Kubikmeter Luft, dann kalt 5,09 Kubikmeter Luft zur Einwirkung. Nöthig sind nur im Maximum für die heisse Lüftung für 1 Hektoliter Würze 4 Liter Luft, für die kalte Sättigung 2,5 Liter Luft.

Das Kühlschiff als Infectionsquelle. H. Will[1]) führt aus, dass wenn auch eine Infection auf dem Kühlschiff stattfindet, die grössere Gefahr der Verunreinigung der Würze auf dem Weg vom Kühlschiff zum Gährkeller liegt. Zugleich soll man auch den Leitungsrohren, den Kühlapparaten und dem Sammelbottich in erhöhtem Maasse die Aufmerksamkeit zuwenden, durch in nicht allzu langen Zwischenräumen wiederkehrende Behandlung mit heisser Sodalösung die abgesetzten Verunreinigungen und Infectionsherde aufzulockern und durch Nachspülen mit möglichst keimfreiem Wasser und nicht allzu kurz andauerndes Ausdämpfen unschädlich zu machen. Wie die Erfahrung gezeigt hat, lassen sich bei steter Aufmerksamkeit auf diese Infectionsherde und bei fleissiger Reinigung auch mit dem Kühlschiff Erfolge erzielen, welche die Forderungen der Praxis völlig befriedigen.

Sauerstoffzufuhr bei gehopften Würzen. Nach O. Reinke[2]) sind in vielen Fällen durch stärkeres Lüften der Hefe Verbesserungen zu erwarten. Andererseits haben die Sauerstoffbestimmungen bei den vergohrenen Würzen und Bieren ergeben, dass man sehr vorsichtig zu arbeiten hat. Man muss die Gährung so leiten, dass der Sauerstoff gegen Ende der Hauptgährung gerade verbraucht ist. Ebenso wie bei der Nachgährung der Zucker gerade verbraucht werden muss, um eine bessere Haltbarkeit zu erzielen, ebenso wie die verdaulichen Stickstoffverbindungen bald verbraucht sein müssen zur Erzielung eines haltbaren Bieres, ebenso ist es auch nothwendig, dass der Sauerstoffgehalt des Bieres schliesslich gleich Null wird. Die Untersuchungen haben auch ergeben, dass die Biere vom Bottich keinen Sauerstoff enthielten, und dass die Biere, welche vom Bottich in den Lagerkellern geschlaucht wurden, schon hierbei wieder Spuren von Sauerstoff aufnehmen: 0,2 bis 0,4 Kubikcentim. im Liter; das ist allerdings wenig, aber doch genügend, um die Gährung wieder anzuregen. Fertiges Bier enthielt keinen Sauerstoff. Beim heissen Lüften folgt Entfernung der flüchtigen Stoffe und Oxydation, aber letztere in ausserordentlich geringem Maasse; beim kalten Lüften Sauerstoffaufnahme. Es würde vielleicht für wissenschaftliche Zwecke noch eine weitere Versuchsreihe nöthig sein, nämlich das Einwirken von Ozon, von reinem Sauerstoff.

Krankheiten im Biere durch Gährungspilze. E. C. Hansen[3]) bespricht eingehend die Hefentrübung durch Saccharomyces elipsoideus II und S. Pastorianus. Er zeigt, dass die Anstellhefe weniger haltbares Bier gibt, wenn sie aus einer Mischung zweier Brauereihefenarten, als wenn sie nur aus einer der Arten allein, gleichviel welcher,

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 465.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 816.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 21 u. 267.

besteht. In diesen Mischungen trat die in den geringsten Mengenverhältnissen vorhandene Art als eine Krankheitshefe auf. Die Versuche lehrten, dass dieses nicht nur dann geschah, wenn die zwei Arten der Mischung sich quantitativ wie 9 : 1 verhielten, sondern auch, wenn das Verhältniss = 19 : 1 war, also wenn nur $^1/_{20}$ der Anstellhefe aus einer fremden Brauereihefenart bestand.

Wilde Hefen. Nach H. Will[1]) ist Saccharomyces apiculatus in untergährigen Brauereihefen viel häufiger als Verunreinigung vorhanden und scheint auch viel weiter verbreitet zu sein, als nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen war.

Durch wilde Hefen und Bakterien bewirkte Betriebsstörungen bespricht E. Prior[2]). Als Reinigungsmittel für Schläuche, Fässer u. dergl. wird Calciumbisulfitlösung empfohlen.

Hefe in südliche Klimate geführt ändert sich nach O. Reinke[3]). Eine obergährige Hefe aus Schlesien wurde im Januar 1893 conservirt, gelangte im April nach Guayaquil, war ebenfalls dort gährfähig, aber in untergährige Hefe umgeschlagen. Der Braumeister daselbst führte die Hefe mehrmals durch, liess sie jedoch dann fallen wegen unreinen Geschmacks und äusserst langsamer Klärung. Gleichzeitig wird von dort berichtet, dass sämmtliche von Europa nach Süd-Amerika gebrachten obergährigen Hefen in untergährige umschlagen.

Die Gährung im Hansen-Kühl'schen Reinzuchtapparat wird nach E. Prior[4]) durch schlechte Verzinnung und Erhitzung über 100° nachtheilig beeinflusst.

Führung der Hauptgährung. Nach E. Prior[5]) ist als günstigste Temperatur 4 bis $4^1/_2$° R. beim Anstellen und 7 bis 8° R. wenn das Bier in hohen Kräusen steht, zu bezeichnen, doch ist die Anstelltemperatur nach der Temperatur des Kellers zu regeln: In kalten Kellern, deren Temperatur unter 4° R. beträgt, muss man die Gährung mit 5°, ist der Keller aber sehr kalt (1 bis 2° R.), mit 6 bis 7° R. unter Umständen noch höher anstellen, weil in solchen Kellern, namentlich bei Verwendung kleiner Gährgeschirre, die Temperatur der gährenden Würze durch die kalte Kellerluft ganz erheblich sinkt und weil eine bemerkbare Erwärmung der gährenden Flüssigkeit erst nach dem Ankommen stattfindet.

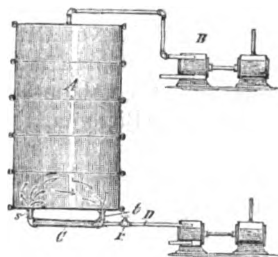
Abkürzung der Gährzeit bespricht M. Delbrück[6]).

Gährungsverfahren der Pfaundler Vacuum Fermentation Cp. (D. R. P. Nr. 69494). Ein allseitig verschliessbarer Gährbottich *A* (Fig. 137) steht oben mittels eines im Deckel angebrachten Rohres mit einer Vacuumpumpe *B* und am Boden mit den beiden

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 29.
2) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 326.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1018.
4) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 2.
5) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 146.
6) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 776.

Schenkeln *s* und *t* eines U-förmig gebogenen Rohres *C* in Verbindung, in dessen horizontalen Theil das mit einer Luftpumpe verbundene und mit Hahn *r* versehene Rohr *D* mittels einer Düse einmündet. Die durch Rohr *D* nach *C* und von da in das Gährgefäss *A* eingeführte Luft bewirkt ein Aufrühren des Bodensatzes und gleichzeitig eine Circulation der Flüssigkeit von *A* nach *C* durch *t* und *s*, wobei eine innige Vermischung von Luft, Hefe und Würze erfolgt und die gasförmigen Produkte der Gährung oben abgesaugt werden.

Fig. 137.



F. Wyat[1]) empfiehlt dieses Verfahren. Wenn Biere am Ende der Hauptgährung in einem theilweisen Vacuum hingestellt werden, machen sie in ungefähr 7 Tagen eine Nachgährung durch, die an Ausdehnung und Wirkung diejenige übertrifft, zu welcher das Bier auf Ruhe zwei Monate nöthig hat. Diese Gährung im Vacuum scheint nicht allein eine fortgesetzte Verdünnung zu sein, sondern vielmehr ein wahres Altern, wie es bei Abwesenheit von Kohlensäure oder Luft und unter Bedingungen vorgeht, welche Ansteckung durch Bakterien und andere fremdartige Lebewesen unmöglich machen. Zum Unterschiede von dem „Ruh"-Process bildet sich, so lange das Bier im Vacuum bleibt, keine Säure. Als natürliche Folge der Abwesenheit von Bakterien und Nichtentwicklung von Säure haben die Biere einen besseren Geschmack und Geruch. Die vollständigere Gährung der Vacuum-Biere macht sie späteren nachtheiligen Aenderungen weniger zugänglich. Bei dem Vacuum-System werden die Würzen nicht unter 8 bis 10° abgekühlt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, werden sie in einen Gährbottich gebracht und mit reiner gesunder Hefe angestellt im Verhältniss von ungefähr 3 Proc. des Extractes. Nach 12 Stunden ist die Gährung gut im Gang und Kräusen zeigen sich. Dann wird das Bier in stahlüberzogene Fässer gepumpt, welche mit einem Apparat zur regelmässigen Zuführung von gehörig filtrirter Luft versehen sind. Die Temperatur des Raumes wird sehr genau bei etwa 5° erhalten. Die Fässer werden einem theilweisen Vacuum unterstellt. Jetzt tritt das Bier in eine so kräftige Gährung, dass ungefähr am vierten Tage seine Temperatur auf etwa 12° gestiegen ist. Die Kohlensäure wird durch die Vacuumpumpe entfernt, sobald sie entsteht, zusammen mit der ganzen zugelassenen Luft, und da die bekannte Verzögerung durch das gasförmige Gährungsprodukt so aufgehoben wird, arbeitet die Hefe so rasch und regelmässig, dass am sechsten Tage die Kühlvorrichtungen in den Fässern in Thätigkeit gesetzt werden und in durchschnittlich 10 Tagen die Operation vollendet ist und die Biere auf 4° abgekühlt sind.

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 823.

Reinhefe empfiehlt A. Jorgensen[1]) auch für Obergährungsbrauereien.

Herstellung von Farbbieren. Nach O. Reinke[2]) ist zur Abgabe stets gleichfarbiger dunklerer Biere der Brauer zuweilen gezwungen, den Transportfässern dunkleres Bier, meist Farbebier, zuzusetzen. Dasselbe stellt der Brauer meist selbst her, indem er Farbmalz hochgeröstet, oft unter Zugabe von Caramelmalz, mit leichterem Malz nach dem gewöhnlichen Verfahren mit drei Dickmaischen bereitet. Die Hopfendosis beträgt für 100 Malz meist 2 Th., die Würze hat meist 18 Proc. Balling. Man stellt die Biere dann mit Hefe an, vergährt sie bei 6 bis 10 bis 5° in etwa 20 Tagen und lagert sie nun ein in Fässer mittlerer Grösse. Es ist immerhin rathsam, dem Malz soviel lichtes Malz beizumischen, dass das Bier etwa 3 Proc. Alkohol enthält. Es dürfte für diese Fälle der Zusatz von lichtem Malz $^1/_3$ bis $^1/_4$ des Farbmalzes betragen müssen. In anderen Fällen schreitet man nur zur Abkochung von Farbmalz ohne Zusatz leichten Malzes, so dass sich kaum merkliche Mengen Alkohol bei der Gährung bilden. Ja, es scheint auch die Herstellung von Farbebier durch blosse Abkochung von Farbmalz und Hopfen ohne Gährung vielfach gebräuchlich zu sein. Solche Farbbiere schimmeln leicht[3]).

Die Nürnberg'sche Brauerei in Stockholm beschreibt E. L. Hartmann[4]).

Bierkrankheiten. Trübung durch Hopfenharz, Eiweiss und Organismen bespricht H. Will[5]). Harztrübe Biere enthalten gelbbraune Kügelchen, welche durch alkoholische Lösung des Alkannafarbstoffes zinnoberroth gefärbt werden. Häufiger sind Stärke- und Kleistertrübungen. Letztere werden wesentlich durch die der Stärke nahestehenden Dextrine hervorgerufen, die sich bei Auftreten von geringen Mengen Alkohol ausscheiden, also im Verlauf der Gährung das Bier trüb machen. Bei typischer Stärketrübung ist das Bier gleichmässig fein verschleiert bis stark getrübt. Der Mangel an Klarheit ist in der Regel durch eine grosse Anzahl sehr kleiner glänzender Körnchen, welche zu traubigen Massen vereinigt sind, verursacht. In anderen Fällen finden sich neben den Körnchen, diese einschliessend, feine mit Jod ebenfalls sich blaufärbende Flöckchen, zuweilen auch sehr dünne Häutchen von ausgeschiedener Stärke vor. Oefters ist mit Stärketrübung auch gleichzeitig Eiweisstrübung verbunden. — Eiweisstrübungen treten wie Stärketrübung in manchen Jahren ungemein häufig auf. Die Eiweisstrübung kann in ihren verschiedenen Typen völlig rein auftreten, meist aber sind dieselben gemischt. Bei einer derselben ist das Bier gleichmässig oder flockig durch sehr feine und vielfach gefaltete häutige Eiweiss-Ausscheidungen, welche zuweilen Glutinkörperchen einschliessen, getrübt. Die trübenden Bestand-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 299.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1169.
3) Vgl. Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1893 S. 456.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 133.
5) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 333.

theile sitzen, wenn sie nicht flockig sind, meist schwer ab. Bei einem anderen Typus von Eiweisstrübung werden feine oder grobe Flocken im Biere in Schwebe gehalten, welche aus unbestimmt geformten Massen bestehen. Dieselben schliessen in der Regel ein körniges Gerinnsel und Glutinkörperchen ein. Beim Stehen des Bieres ballen sich die Flocken zusammen und sitzen häufig schon nach wenigen Stunden, meist aber erst nach längerer Zeit an der Wandung des Gefässes und am Boden locker ab, wo sie voluminöse Niederschläge bilden. — Helle Biere sind entweder nur „schielig" oder ganz schwach durch ungemein feine Flöckchen getrübt. Bei der mikroskopischen Untersuchung werden die trübenden Bestandtheile zum grössten Theil erst durch Färbung mit Anilinfarben als ungemein feine, in der Flüssigkeit oft in eigenthümlicher Weise vertheilte Partikelchen sichtbar. Sind feine Flöckchen vorhanden, so findet man neben ersteren noch relativ grössere Eiweissausscheidungen, entleerte Glutinkörperchen u. s. w. Beim Erwärmen in Wasser findet kein Aufklaren, keine Auflösung der trübenden Bestandtheile statt. Diese Form der Eiweisstrübung ist in der Regel mit der Gegenwart grösserer Mengen von Gummi, als normal im Bier vorhanden sind, verbunden; in Folge dessen gelangen die feinen Eiweissausscheidungen ungemein schwer zum Absitzen. Man kann diese Krankheit wohl als „Gummitrübung" bezeichnen. Nach dem Absitzen grobflockiger Eiweissausscheidungen bleiben die Biere meist sehr schwach getrübt, „schielig", opalescirend. In diesem Falle sind neben den gröberen Ausscheidungen ungemein feine, erst durch Färbung nachweisbare vorhanden. — Eine weitere Form der Trübung, welche besonders bei sehr starker Abkühlung von Bier eintreten kann, ist diejenige durch die sogenannten Glutinkörperchen. Das Bier erscheint ungemein feinflockig oder durch einen schwachen Schleier getrübt. Sind Flocken vorhanden, so bestehen dieselben fast ausschliesslich aus einer unbestimmt geformten Eiweisssubstanz, in welche eine sehr grosse Anzahl von Körnchen verschiedener Form und Grösse eingeschlossen ist. Die Körnchen besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen, sind schwach gelb gefärbt und daher kleinen Harztröpfchen nicht unähnlich. An grösseren derselben ist eine scharf begrenzte dunkle Contur deutlich wahrnehmbar. Einzelne der Körperchen zeigen Hohlräume und sind von einer starken membranartigen Hülle umgeben, haben also das Aussehen von Bläschen. Diese Eiweisskörper gelangen nur sehr mangelhaft zum Absitzen. Derartige Biere klaren beim Erwärmen zwischen 30 und 40° auf, sie werden durchsichtiger, ohne jedoch völlig blank zu werden. Setzt man zu einem durch Glutinkörperchen getrübten Biere langsam Alkohol hinzu, so wird, bevor eine Ausscheidung von Dextrinen stattfindet, die Trübung aufgehoben, das Bier wird durchscheinend. — Eiweisstrübungen treten bei pasteurisirten Bieren nicht selten auf. Fast jedes pasteurisirte Bier setzt schon nach mehreren Monaten in höherem oder geringerem Grad ab. Beim Erwärmen bis auf etwa 60° kann der Absatz theilweise wieder gelöst werden; nach mehreren Tagen, zuweilen schon nach dem Abkühlen, finden aber wiederholt Ausscheidungen statt. Neben

den in diesen Absätzen immer vorhandenen primären, entleerten und geschrumpften Glutinkörperchen sind hier secundäre Glutinkörperchen anwesend. Eiweissausscheidungen in pasteurisirten Bieren treten in Form von feinen oder groben Flocken auf, zwischen welchen das Bier blank erscheint. Die Flocken sind theils häutiger Natur, vorherrschend bestehen sie aber aus unbestimmt begrenzten, fein granulirten Massen, welche häufig entleerte, primäre Glutinkörperchen einschliessen. Die Granulationen erweisen sich ebenfalls nur als sehr geschrumpfte primäre Glutinkörperchen; zum Theil sind es secundäre. Letztere sind oft in sehr grosser Anzahl vorhanden.

Tritt bei Schichtung von trüben Bieren mit Jodjodkaliumlösung Rothfärbung ein, so liegt wesentlich Kleistertrübung vor; bei violetter bis blauer Färbung ist Stärke vorhanden. Beim Erwärmen der Bierprobe im Wasser verschwindet die Trübung. Tritt auf Zusatz von Jod keine Farbenveränderung ein und werden die trüben Biere beim Erwärmen in Wasser bis auf 30 bis 40° heller, durchsichtiger, fast blank, so ist die Trübung durch Glutinkörperchen verursacht. — Biere, welche sich nach längerem Stehen in der Wärme unter Bildung eines grobflockigen oder eines gleichmässig abgelagerten, mehr oder minder festhaftenden Bodensatzes in den oberen Schichten völlig klären, enthalten wahrscheinlich auch noch Hefe. Bleiben dagegen die Proben unter denselben Verhältnissen in den oberen Schichten, zuweilen unter Verfärbung (Hellerwerden, Rothfärbung) und Bildung schleimiger, zuweilen gefärbter Häute fein verschleiert, so sind wahrscheinlich auch Bacterien in grösserer Menge vorhanden. In Bieren, welche Hefe und Bacterien enthalten, bilden sich bei längerem Stehen grosse Flocken, welche sich nur sehr schwer absetzen. Anfangs mattgraue, später kreideweisse, meist vielfach gefaltete Häute auf der Flüssigkeitsoberfläche zeigen die Gegenwart von Mycoderma und verwandter Organismen an. Auch bei Gegenwart einiger echten Hefe-, sowie gewisser Torula-Arten entstehen ähnliche Häute.

Kahmhäute auf Flaschenbiere mahnen nach Windisch[1] zur Vorsicht, da eine Kahminfection der Brauerei verhängnissvoll werden kann.

Spätherbstbiere. Nach Windisch[2]) ist es eine wiederholt gemachte Erfahrung, dass die Vergährung der Spätherbst-Biere auf dem Bottich ganz beträchtlich nachlässt, ohne dass äussere Gründe hierfür ins Auge springen. Holen derartige Biere das Versäumte auf dem Lagerfasse noch nach, d. h. vergähren sie auf dem Lagerfasse um so stärker und ist der Endvergährungsgrad des ausgestossenen Bieres der alte, erwünscht hohe, so brauchen dieselben in Bezug auf Haltbarkeit nicht unter allen Umständen zu Klagen Anlass zu geben. Meist ist dies jedoch nicht der Fall: die Biere vergähren auf dem Bottich erheblich weniger und kommen

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 666.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1326.

mit einer erheblich geringeren Vergährung zum Ausstoss, und die nächste Folge ist die mangelhafte Haltbarkeit dieser Biere auf Transportgebinde und Flasche; wird doch die Haltbarkeit des Bieres von keinem Factor einschneidender beeinflusst als von dem Vergährungsgrad und, soweit unsere über diesen Punkt gerade reichhaltige Erfahrung beweist, dem Vergährungsgrad des Bieres auf dem Bottich.

Quecksilberregulirventil zum Spunden von Bier von G. Wolf (D. R. P. Nr. 70078). — Ventilschraube für Lagerbierfässer von J. Burghauser (D. R. P. Nr. 67219).

Bierklärspäne aus Aluminiumblech, nach Art der Holzspäne gekrümmt und gekräuselt, empfiehlt K. Müller (D. R. P. Nr. 67221).

Bierfilter von Roller & Söhne (D. R. P. Nr. 68031), — M. Vonhausen (D. R. P. Nr. 71491), — C. Sellenscheidt und L. Lepke (D. R. P. Nr. 69164), — G. Ochs (D. R. P. Nr. 65782), — R. Haag (D. R. P. Nr. 71331), — L. A. Enzinger (D. R. P. Nr. 69045).

Probierhahn für Lagerfässer von P. Heinsdorf (D. R. P. Nr. 70304).

Pichmaschine von W. Arnemann (D. R. P. Nr. 68973). Zum Zwecke der Ableitung des beim Betriebe erzeugten Qualmes wird an Pichmaschinen das Heissluft-Zuführungsrohr mit einem Mantelrohr umgeben, in welches die neben der Heisslulftdüse aus dem Fass entweichenden Gase eintreten.

Einführen von Kohlensäure in Bier nach Richard & Pasche (D. R. P. Nr. 68984), — Universal Carbonating Cp. (D. R. P. Nr. 71543); — Conservirung des Bieres mit Kohlensäure empfiehlt B. Gosio[1]. — Pasteurisirapparat von C. W. Schulz (D. R. P. Nr. 66063).

Zur Herstellung von Zuckercouleur soll man nach J. Mosler, M. Schäffer und A. Sachs (D. R. P. Nr. 68379) Glattwasser, den flüssigen Antheil von Kühl- oder Fassgeläger oder von Schlempe nach vorheriger Filtration und Eindampfung caramelisiren, darauf die hierdurch gewonnene Masse nach der Verdünnung mit Wasser unter Zusatz von Soda und Kalkmilch kochen und unter Zusatz von Glycerin fertig kochen.

**Untersuchungsverfahren.** Bestimmung des Farbengrades der Würze und des Bieres. Nach F. Cerny[2]) muss 1. die Vergleichsflüssigkeit in allen Graden der Concentration der Farbe nach mit den zu prüfenden Flüssigkeiten übereinstimmen. 2. Dieselbe muss zur Zusammenstellung einer Scala geeignet sein, wozu nothwendig ist, dass sie vollkommen constant und ihre Farben-Intensität dem Grade der Concentration proportionell sei. 3. Der Uebersichtlichkeit und leichteren Vergleichung der Resultate wegen ist nothwendig, dass sich die Normalflüssigkeit zugleich für lich-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 641.
2) Oesterr. Brauer- u. Hopfenztg. 1893.

teste und dunkelste Flüssigkeiten (Würzen und Biere) eigne. 4. Wenn die Resultate allgemeine Giltigkeit und Verständlichkeit erlangen sollen, muss für die Vergleichsflüssigkeit ein gewisser Grund- oder Normal-Farbenton festgesetzt werden. — Als Normalfarbe empfiehlt er ein Malzextract.

Nach Aubry[1]) genügt diese Lösung nicht für dunkle Biere. Er empfiehlt hierfür eine Lösung der neuerdings im Handel vorkommenden „Biercouleur", ein Gemisch von Azo- und Anilinfarbstoffen. Das Färbevermögen ist ausserordentlich stark und vermögen ganz geringe Mengen des Pulvers Würze und Bier stark und lebhaft zu färben, indess sind Spuren dieser Farbgemische in Bier und Würze leicht nachzuweisen. Wird derart gefärbtes Bier (Würze) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann färbt sich die Flüssigkeit intensiv rosa, welche Färbung auch bei dunklen Bieren (d. h. solchen, welche schon eine ziemlich dunkle Farbe vom Malze besitzen) noch deutlich wahrnehmbar ist. Es ist demnach eine Fälschung von Bier unter Anwendung solcher künstlicher Farbe leicht zu erkennen und es dürfte demnach auch nicht schwierig sein, festzustellen, inwiefern schon heute von solchen Farbmitteln Gebrauch gemacht wird.

Maltometer, ein Areometer, welches bei 15° Kilogrm. trocknen Extractes im Hektoliter Würze angibt, empfiehlt Sidersky[2]).

Reductionsgleichung der nach Wein bestimmten Maltose und Dextrose. G. Luff[3]) berechnet für Maltose:

$$y = 1,1782\,x - 0,2182\,x^2$$

und für Dextrose: $y = 2,0420\,x - 0,7215\,x^2$.

Für Dextrose ergibt sich z. B.:

| Grm. Dextrose | Entsprechende Grm. Kupfer | | Differenz in Milligrm. |
|---|---|---|---|
| | aus der Gleichung berechnet | von Wein ermittelt | |
| 0,2500 | 0,4654 | 0,4660 | — 0,6 |
| 0,2250 | 0,4229 | 0,4225 | + 0,4 |
| 0,1875 | 0,3575 | 0,3575 | ± 0 |
| 0,1500 | 0,2901 | 0,2900 | + 0,1 |
| 0,1250 | 0,2440 | 0,2440 | ± 0 |
| 0,1125 | 0,2206 | 0,2204 | + 0,2 |
| 0,0938 | 0,1852 | 0,1850 | + 0,2 |
| 0,0625 | 0,1248 | 0,1250 | — 0,2 |

Die Bestimmung des Rohrzuckers nach Meissl in Gemischen von Maltose, Isomaltose, Dextrin und Rohrzucker, sowie in Würzen untersuchte J. Jais[4]). Meissl wendet eine Zuckermenge an,

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 275.
2) Monit. scient. Juni 1893.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 182.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 349.

die 10 Grm. Invertzucker entspricht, auf 700 Kubikcentim. Wasser, und invertirt mit 100 Kubikcentim. $^{1}/_{5}$-Normal-Salzsäure $^{1}/_{2}$ Stunde lang im Wasserbade, und füllt auf 1000 Kubikcentim. nach dem Neutralisiren auf. Er verwendet also zur Reduction eine 1proc. Lösung; zur Inversion eine 1,4 Proc. Invertzucker entsprechende Lösung. Dementsprechend wurden bei sämmtlichen Versuchen weniger als 1proc. oder 1proc. Lösungen angewendet. Die Kochdauer vor der Inversion betrug entsprechend der Maltosebestimmung 4 Minuten und 50 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung, nach der Inversion 2 Minuten und 50 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung und 25 Kubikcentim. Wasser auf 25 Kubikcentim. Invertlösung. Jais gelangt so zu folgenden Ergebnissen:

1. Maltose-, Isomaltose-, Dextrin- und Rohrzuckerlösung ergeben bei Mischung derselben keine Aenderung im Reductionsvermögen, sondern dasselbe ist gleich der Summe der Reduction der einzelnen Bestandtheile.

2. Lösungen von Maltose, Isomaltose und Dextrin für sich und im Gemische ergaben keine Vermehrung der Reduction beim Invertiren nach Meissl.

3. Bei Zusatz von Rohrzuckerlösung zu obigen Lösungen wurde durch die Inversion nach Meissl eine der zugesetzten Rohrzuckermenge entsprechende Vermehrung des reducirten Kupfers erhalten und zwar wird aus der Zunahme der Kupfermenge nach dem Invertiren aus der Tabelle IV von Wein und Berechnung auf Rohrzucker die quantitative Menge des Rohrzuckers gefunden.

4. Eine zugesetzte Rohrzuckermenge wurde auch in ungehopften sowie in Brauereiwürzen neben der in den Würzen bereits vorhandenen Rohrzuckermenge durch Inversion nach Meissl quantitativ gefunden.

5. Ein Neutralisiren ist für die Reduction nach der Inversion nach Meissl nicht nöthig.

6. Inversion nach Meissl, in concentrirteren als 1proc. Extractlösungen (bis zu 8 und 9 Proc.), mit der entsprechenden Menge $^{1}/_{5}$-Normalsalzsäure, gibt auf 100 Kubikcentim. gleiche Resultate wie 1proc. Lösung.

Für Berechnung der Maltoseextractprocente bei Malzanalysen gibt P. Schneider[1]) eine Tabelle.

Zur Untersuchung dunkelgefärbter Biere empfiehlt Valentin[2]) ein Vergährungsverfahren, nach welchem Dextrin in Gegenwart von Diastase durch Hefe vergährbar ist, welches aber nach Morris[3]) unzuverlässig ist.

Ebullioskop. H. Tornöe[4]) empfiehlt das Ebullioskop von Olsen.

Der Mindest-Vergährungsgrad der bayerischen Chemiker von 48 bez. 44 Proc.[5]) wird scharf angegriffen[6]).

Eiweissbestimmung in Würze und Bier. Nach Delbrück[7]) muss die Gährungsführung so gehandhabt werden, dass man nicht bloss zu einem bestimmten Vergährungsgrad kommt, sondern dass auch das für die Hefe verdauliche Eiweiss möglichst aus der Würze

1) Bayer. Brauer-Journ. 1893 S. 98.
2) Transact. Inst. Brewing 1893 S. 85.
3) Transact. Inst. Brewing 1893 S. 169.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 207.
5) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 427.
6) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1359.
7) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 810.

herausgeholt wird. Wenn man den Zucker wegschafft, indem man das Bier soweit vergährt, wie es der Consum verträgt, so schafft man dadurch eine grosse Garantie. Bleibt Zucker im Biere drin, so wird es sehr leicht trübe werden; ist aber die Gährung so verlaufen, dass zugleich auch noch verdauliches Eiweiss vorhanden ist, dann ist das Bier nicht zu halten. Hierin liegt also auch die Erklärung dafür, dass die diesjährigen Biere aus den eiweissarmen Gersten so viel haltbarer sind. Abgesehen davon, dass sie vielleicht in der Gährung reiner gehalten sind, sind sie auch deshalb weniger auffällig, weil eben absolut weniger verdauliches Eiweiss in der Würze vorhanden ist: also dasselbe kann natürlich erreicht werden, wenn die Hefe in energischer Weise arbeitet und mehr Eiweiss herausnimmt.

Bestimmung des Säuregrades in Würze und Bier. H. Petersen[1]) empfiehlt das jodometrische Verfahren. — Elektrischer Säuremesser nach Demichel[2]).

Saccharinnachweis in Bier. E. Spaeth[3]) fällt zunächst die Bitterstoffe durch Kupfernitrat, dampft ein und schüttelt mit Petroläther aus.

Die Fluoresceïnreaction zum Nachweis von Saccharin im Bier ist nach F. Gantter[4]) unbrauchbar, des in den Aetherauszug übergehenden Harzes wegen. Nach seinem Vorschlag wird 0,5 Liter Bier zum Extract abgedampft, mit 95 Proc. Spiritus ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdunstet und dieser Rückstand mit Wasser behandelt, welches nun das Saccharin löst, das durch den süssen Geschmack erkannt wird.

Zum Nachweis von Saccharin und Salicylsäure wird das Bier nach Lindemann und Motten[5]) mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Caramelfarbemalze enthalten Stoffe, welche scheinbare Salicylsäurereaction geben[6]). Nach J. Brand[7]) eignet sich Millon's Reagens sehr gut zur Unterscheidung der vorliegenden Substanz von Salicylsäure. Wird eine auch sehr verdünnte Lösung von Salicylsäure aufgekocht und dann ein paar Tropfen frisches Millon'sches Reagens zugegeben und weiter erhitzt, so tritt eine intensive Rothfärbung ein.

Borsäure im Bier kann nach J. Brand[8]) von Hopfen stammen. Derselbe[9]) bespricht die Untersuchung von Brauerpech.

Bieranalysen von Th. Dietrich[10]).

---

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 243.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 210.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 579.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 309.
5) Bullet. soc. chim. 9 S. 441.
6) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 739.
7) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 303.
8) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 197 u. 417.
9) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 67.
10) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 616.

## Statistik.

Ein- und Ausfuhr von Bier im Deutschen Zollgebiete betrug Hektokilogrm.:

| | die Biereinfuhr | die Bierausfuhr |
|---|---|---|
| 1889 . . | 238 913 | 901 445 |
| 1890 . . | 270 608 | 776 845 |
| 1891 . . | 331 945 | 740 275 |
| 1892 . . | 413 273 | 718 462 |
| 1893 . . | 507 427 | 728 604 |

Biererzeugung in Elsass-Lothringen; es wurden erzeugt in abgerundeten Mengen in den Etatsjahren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1883/84 | 823 000 Hektoliter | 1888/89 | 759 000 Hektoliter |
| 1884/85 | 802 000 „ | 1889/90 | 798 000 „ |
| 1885/86 | 691 000 „ | 1890/91 | 837 000 „ |
| 1886/87 | 720 000 „ | 1891/92 | 875 000 „ |
| 1887/88 | 778 000 „ | 1892/93 | 912 000 „ |

Im Vergleich zum letzten Vorjahre wurden im Etatsjahre 1892/93 erzeugt an:

| | 1892/93 | 1891/92 |
|---|---|---|
| obergährigem Bier | 11 679 Hektoliter | 8 066 Hektoliter |
| untergährigem Bier | 899 531 „ | 866 368 „ |
| Dünnbier . . . | 334 „ | 558 „ |
| überhaupt . | 911 544 Hektoliter | 874 992 Hektoliter |

Der muthmaassliche durchschnittliche Bierverbrauch pro Kopf der Bevölkerung betrug in Elsass-Lothringen in den Etatsjahren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1883/84 . . | 48,6 Liter | 1888/89 . . | 55,8 Liter |
| 1884/85 . . | 49,5 „ | 1889/90 . . | 59,1 „ |
| 1885/86 . . | 44,7 „ | 1890/91 . . | 63,7 „ |
| 1886/87 . . | 48,6 „ | 1891/92 . . | 65,6 „ |
| 1887/88 . . | 55,3 „ | 1892/93 . . | 69,6 „ |

Bierbrauerei Württembergs lieferte:

| | 1892/93 Hektoliter | 1891/92 Hektoliter |
|---|---|---|
| Obergähriges Bier . . . | 78 788 | 78 338 |
| Untergähriges Bier . . . | 3 670 684 | 3 375 966 |
| überhaupt . | 3 749 472 | 3 454 304 |

Es wurden in abgerundeten Mengen in Württemberg an Bier gewonnen in den Etatsjahren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1883/84 | 3 084 000 Hektoliter | 1888/89 | 3 154 000 Hektoliter |
| 1884/85 | 3 028 000 „ | 1889/90 | 3 419 000 „ |
| 1885/86 | 2 879 000 „ | 1890/91 | 3 508 000 „ |
| 1886/87 | 3 306 000 „ | 1891/92 | 3 454 000 „ |
| 1887/88 | 3 558 000 „ | 1892/93 | 3 749 000 „ |

Es wurden im letzten Etatsjahre im Vergleich zum Jahre zuvor zur Biererzeugung verwendet (Hektokilogrm.):

| | 1892/93 | 1891/82 |
|---|---|---|
| Malz . . . . . . . . . . . | 897 893 | 829 863 |
| Reis . . . . . . . . . . . | 5 744 | 5 134 |
| sonstigen Surrogaten . . . | 37 | 16 |

*Materialverbrauch, Biererzeugung und die Steuerzahlung*

| Verwaltungsbezirke beziehungsweise Betriebsanstalten | Zahl der im Betrieb gewesenen Brauereien | Darunter solche, welche Surrogate verwendet haben | Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Getreide | | | |
| | | | Geschrot. Gerstenmalz | Geschrot. Weizenmalz | Sonstiges Getreide | Reis |
| Bez. Ostpreussen | 209 | 74 | 206 442 | 355 | — | 5 125 |
| „ Westpreussen | 95 | 58 | 123 410 | 40 | — | 1 734 |
| „ Brandenburg | 568 | 329 | 855 912 | 143 051 | 484 | 496 |
| „ Pommern | 322 | 143 | 128 533 | 475 | 49 | 664 |
| „ Posen | 158 | 77 | 76 294 | 8 742 | — | 578 |
| „ Schlesien | 795 | 321 | 464 212 | 21 | 28 | 1 428 |
| „ Sachsen | 597 | 299 | 435 165 | 5 561 | — | 353 |
| „ Schleswig-Holstein | 638 | 185 | 213 943 | 6 | 7 | 2 749 |
| „ Hannover | 411 | 117 | 239 710 | 1 571 | — | 2 742 |
| „ Westfalen | 689 | 43 | 503 679 | 40 | 58 | 2 788 |
| „ Hessen-Nassau | 341 | 35 | 369 047 | 3 | — | 738 |
| „ Rheinland | 952 | 216 | 759 320 | 44 | 1026 | 21 581 |
| Hohenzollern | 227 | 4 | 29 080 | 2 | — | 191 |
| Preussen | 6002 | 1901 | 4 404 747 | 159 911 | 1652 | 41 167 |
| Königreich Sachsen | 731 | 375 | 661 161 | 156 | 181 | 1 184 |
| Grossherzogth. Hessen | 190 | 25 | 236 645 | — | — | 2 555 |
| Mecklenburg | 389 | 138 | 62 529 | 9 | 2 | 2 712 |
| Thüringen | 842 | 283 | 448 898 | 43 | 128 | 45 |
| Oldenburg | 78 | 12 | 28 346 | — | — | 521 |
| Braunschweig | 75 | 42 | 91 931 | 16 | 34 | 261 |
| Anhalt | 71 | 48 | 68 386 | 156 | — | 55 |
| Lübeck | 32 | 24 | 19 450 | — | — | — |
| Bremen (ausschliessl. 3 Exportbrauereien) | 19 | 17 | 40 960 | — | — | 1 088 |
| Hamburg | 31 | 26 | 105 340 | 84 | — | 1 179 |

*…ierbrauereien im Brausteuergebiet während des Etatsjahres 1892/93.*
. 1892. 917.)

| …en Bierbrauereien …ilogrm.) …urrogate: Syrup aller Art | …en Bierbrauereien …ilogrm.) …urrogate: Sonstige Malzsurrogate | Bier-Erzeugung in den Bierbrauereien Hektoliter | Betrag der von den Brauereien gezahlten Brausteuer Mark | Betrag der an die Brauereien für ausgeführtes Bier zurückvergüteten Brausteuer Mark | Verhältniszahlen: Von dem gewonnenen Bier war in Procenten obergähriges Proc. | Verhältniszahlen: Von dem gewonnenen Bier war in Procenten untergähriges Proc. | Verhältniszahlen: Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet Getreide und Reis Kilogr. | Verhältniszahlen: Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet Malzsurrogate Kilog. | Von 1 hl Bier wurden an Brausteuer entrichtet Mk. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | 279 | 875 381 | 852 558 | — | 30 | 70 | 24,21 | 0,04 | 0,97 |
| — | 170 | 597 012 | 505 166 | 15 263 | 22 | 78 | 20,97 | 0,04 | 0,85 |
| 1893 | 905 | 4 882 736 | 4 113 761 | 1 742 | 35 | 65 | 20,48 | 0,28 | 0,84 |
| 29 | 452 | 663 029 | 525 403 | — | 16 | 84 | 19,56 | 0,09 | 0,79 |
| 14 | 316 | 484 838 | 345 951 | — | 37 | 63 | 17,66 | 0,07 | 0,71 |
| 10 | 1349 | 2 771 402 | 1 889 242 | — | 25 | 65 | 16,80 | 0,07 | 0,68 |
| 68 | 1377 | 2 456 320 | 1 805 220 | 4 362 | 24 | 76 | 17,96 | 0,17 | 0,73 |
| 4 | 817 | 1 257 007 | 897 406 | 8 948 | 20 | 80 | 17,24 | 0,21 | 0,71 |
| 26 | 801 | 1 252 858 | 984 219 | 2 714 | 10 | 90 | 19,48 | 0,04 | 0,79 |
| — | 39 | 2 334 809 | 2 040 740 | 7 451 | 4 | 96 | 21,70 | 0,00 | 0,87 |
| 3 | 80 | 1 735 775 | 1 486 630 | 8 002 | 1 | 99 | 21,30 | 0,04 | 0,86 |
| — | 456 | 3 882 909 | 3 143 150 | 22 174 | 20 | 80 | 20,14 | 0,04 | 0,81 |
| — | — | 126 684 | 121 761 | 1 778 | 4 | 96 | 23,11 | — | 0,96 |
| 2047 | 6491 | 23 320 763 | 18 711 207 | 72 434 | 22 | 78 | 19,76 | 0,11 | 0,80 |
| 24 | 1592 | 4 187 128 | 2 668 418 | 47 | 41 | 59 | 15,83 | 0,06 | 0,64 |
| — | 1 | 1 055 851 | 959 120 | 18 519 | 0 | 100 | 22,65 | 0,00 | 0,91 |
| 18 | 215 | 408 879 | 268 701 | 65 | 28 | 72 | 15,96 | 0,16 | 0,66 |
| 1 | 359 | 2 218 026 | 1 819 152 | 2 580 | 11 | 89 | 20,25 | 0,02 | 0,82 |
| — | 18 | 151 276 | 118 697 | — | 17 | 83 | 19,08 | 0,08 | 0,78 |
| 12 | 130 | 486 524 | 362 054 | — | 5 | 95 | 18,96 | 0,04 | 0,74 |
| 10 | 215 | 375 911 | 279 660 | — | 24 | 76 | 18,25 | 0,21 | 0,74 |
| — | 151 | 96 611 | 83 671 | 3 059 | 33 | 67 | 20,18 | 0,76 | 0,87 |
| — | 193 | 217 122 | 176 394 | 7 648 | 9 | 91 | 19,37 | 0,49 | 0,81 |
| 17 | 1254 | 645 667 | 453 065 | 8 296 | 26 | 74 | 16,51 | 0,51 | 0,70 |

Bierbrauerei in Oesterreich betrug i. J. 1890/91:

| | Zahl der betriebenen Brauereien | Biererzeugung Hektoliter | Steuerertrag Gulden |
|---|---|---|---|
| Oesterreich unter der Enns . . | 73 | 2 603 441 | 5 291 008 |
| Oesterreich ob der Enns . . . | 220 | 1 030 961 | 1 928 258 |
| Salzburg . . . . . . . . . | 57 | 328 732 | 647 369 |
| Tirol und Vorarlberg . . . . . | 139 | 298 782 | 597 121 |
| Steiermark . . . . . . . . . | 64 | 728 076 | 1 560 511 |
| Kärnten . . . . . . . . . . | 77 | 152 818 | 300 295 |
| Krain . . . . . . . . . . . | 9 | 73 173 | 159 668 |
| das Küstenland . . . . . . | 2 | 2 916 | 6 882 |
| Dalmatien . . . . . . . . . | — | — | — |
| Böhmen . . . . . . . . . . | 731 | 6 330 020 | 10 894 511 |
| Mähren . . . . . . . . . . | 148 | 1 218 933 | 2 134 777 |
| Schlesien . . . . . . . . . | 40 | 344 060 | 615 044 |
| Galizien . . . . . . . . . . | 156 | 862 624 | 1 562 450 |
| Bukowina . . . . . . . . . | 8 | 63 698 | 124 087 |
| Zusammen . . | 1724 | 14 038 234 | 25 821 941 |
| Dagegen in 1889/90 . . | 1761 | 13 570 339 | 25 011 605 |
| Ferner: | | | |
| Ungarn mit Siebenbürgen . . . | 78 | 602 813 | 1 261 084 |
| Croatien und Slavonien . . . . | 17 | 42 175 | 84 194 |
| Zusammen . . | 95 | 644 988 | 1 345 278 |
| Dagegen in 1889/90 . . | 98 | 546 569 | 1 139 855 |

Von den im Berichtsjahre im Kaiserstaate betriebenen Bierbrauereien erzeugten 1797 ausschliesslich untergähriges Bier (Unterzeug); nur 11 erzeugten ausschliesslich obergähriges Bier, nämlich 6 in Galizien und 5 in Ungarn mit Siebenbürgen; auch nur 11 Brauereien erzeugten obergähriges und untergähriges Bier nebeneinander, nämlich 9 (lauter Steinbiererzeuger) in Kärnten und 2 in Ungarn mit Siebenbürgen.

In Schweden werden 3 Sorten Bier gebraut: „Porter", ein starkes, gewöhnlich mit etwa 18 Proc. B. eingebrautes, dunkles obergähriges Bier, dann „Bier" und endlich sog. „Dricka" oder „Svag-Dricka", dass dem deutschen leichten obergährigen Biere entspricht. Die Biererzeugung betrug:

| | Im Jahre 1880 | Im Jahre 1890 | Im Jahre 1890 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mehr | | weniger | |
| | Hektoliter | Hektoliter | Hektoliter | Proc. | Hektoliter | Proc. |
| Porter . . . | 41681,1 | 37980,0 | — | — | 3701,1 | 8,9 |
| Bier . . . . | 585337,2 | 944649,1 | 359311,9 | 61,4 | — | — |
| sog. „Dricka" . | 489706,9 | 1210713,8 | 721006,9 | 147,2 | — | — |
| zusammen . . | 1116725,2 | 2193342,9 | 1076617,7 | 96,4 | — | — |

Biererzeugung Italiens (vgl. J. 1892. 919) betrug:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1884/85 | 144 189 | Hektoliter | 1888/89 | 137 745 | Hektoliter |
| 1885/86 | 167 833 | „ | 1889/90 | 157 630 | „ |
| 1886/87 | 145 305 | „ | 1890/91 | 156 224 | „ |
| 1887/88 | 174 922 | „ | 1891/92 | 132 404 | „ . |

Das meiste Bier — über 5000 Hektoliter — wurde im Betriebsjahre 1891/92 in den folgenden 9 italienischen Provinzen erzeugt:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in | Sondrio | von | 7 | Brauereien | 21 982 | Hektoliter |
| „ | Turin | „ | 7 | „ | 20 775 | „ |
| „ | Alessandria | „ | 4 | „ | 8 720 | „ |
| „ | Vicenza | „ | 5 | „ | 8 360 | „ |
| „ | Como | „ | 3 | „ | 7 183 | „ |
| „ | Bologna | „ | 1 | „ | 6 860 | „ |
| „ | Udine | „ | 5 | „ | 6 202 | „ |
| „ | Padua | „ | 2 | „ | 5 836 | „ |
| „ | Rom | „ | 14 | „ | 5 357 | „ |

Bierbrauerei Russlands i. J. 1891 waren:

| Gouvernements | Bier-brauereien | Meth-brauereien | Biererzeugung Wedro | = Hektoliter |
|---|---|---|---|---|
| des Zarthums Polen . . | 249 | 76 | 6 573 778 | 808 475 |
| Hauptstädtische . . . | 17 | 22 | 6 397 066 | 786 839 |
| Baltische . . . . . | 240 | 96 | 5 358 634 | 659 112 |
| Nordwestliche . . . . | 215 | 75 | 3 275 400 | 402 874 |
| Südliche . . . . . | 91 | 37 | 2 585 200 | 317 989 |
| Südwestliche . . . . | 80 | 37 | 1 307 100 | 160 774 |
| Centrale industrielle . | 34 | 32 | 1 155 556 | 142 132 |
| Oestliche . . . . . | 43 | 31 | 1 031 586 | 126 885 |
| Centrale schwarzerdige . | 51 | 40 | 774 473 | 95 260 |
| Kleinrussische . . . | 47 | 37 | 661 747 | 81 395 |
| Nördliche . . . . . | 23 | 22 | 562 000 | 69 126 |
| Sibirische mit Turkestan | 71 | 19 | 561 652 | 69 083 |
| Transkaukasische . . . | 20 | 2 | 403 838 | 49 673 |
| überhaupt | 1181 | 526 | 30 648 030 | 3 769 707 |

Der Bierverkauf in den Vereinigten Staaten während des am 30. Juni 1893 beendeten Fiskaljahres belief sich nach den offiziellen Angaben des Binnensteuer-Bureaus in Washington auf 33 822 872 Barrels (à 117,5 Liter) gegen nur 31 646 476 Barrels im Jahre zuvor, hat also letzterem gegenüber um 2 176 396 Barrels zugenommmen.

Argentinien. Nach Regierungsberichten von 1892 gibt es in Argentinien 74 Brauereien, von denen Cerveceria Argentina-Quilmnes und Cerveceria Bieckert-Buenos-Aires die bedeutendsten sind. Erzeugt wurden 1892:

4 040 827 Hektoliter einfach,
8 578 139 „ Lagerbier
12 618 966 Hektoliter.

Britisch-Indien. Die Gesammtmenge des in Indien gebrauten Bieres betrug im Jahre

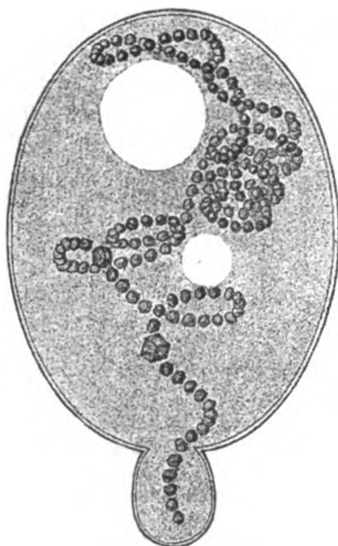
| | |
|---|---|
| 1890 | 5 171 700 Gallonen, |
| 1891 | 5 192 600 „ |
| 1892 | 4 745 800 „ |

Die Zahl der Brauereien beträgt gegenwärtig 22, während im Jahre 1882 nur 17 Brauereien mit einer Produktion von 2 594 667 Gallonen vorhanden waren. Von diesen 22 Brauereien entfallen 3 auf Madras, je 1 auf Bombay, Bengalen und Beludschistan, 5 auf die nordwestlichen Provinzen, 7 auf Punjab, 2 auf Burma und 2 auf Mysore.

## Spiritus und Presshefe.

**Hefe und Gährung.** Die Organisation der Hefezellen untersuchte G. Hieronymus[1]). Presshefe, in 20proc. Zuckerlösung oder in Milch cultivirt bei 25° C., zeigte nach 24 Stunden zahlreiche Sprossverbände, deren Zellen bei Betrachtung mit Zeiss'schem apochromatischem Objectiv von 3 Millim. Brennweite und 1,30 Apertur und dem Compensations-Ocular, welches zwölfmal die Objectivvergrösserung vermehrt, ein fast völlig homogen erscheinendes Plasma zeigen, in welchem zahlreiche mehr oder weniger eckige, Licht stark brechende Körnchen eingebettet sind. In den meisten Zellen findet sich ausserdem eine grössere (selten 2 oder mehrere) Vacuole, die bisweilen ausser dem Zellsaft noch ein ebenso wie die im Protoplasma befindlichen Körnchen gestaltetes, bisweilen auch verhältnissmässig grosses Körnchen, in seltenen Fällen auch mehrere Körnchen enthält. Fig. 138 zeigt eine lebende Hefenzelle in 5000facher Vergrösserung. Es ist leicht zu erkennen, dass die im Protoplasma liegenden eckigen Körnchen stets in Reihen liegen und dass diese Reihen fadenförmig in einer mehr oder weniger regelmässigen Spirale oder auch in einem Knäuel zusammengewickelt erscheinen. Oft ist dieser Knäuel ziemlich dicht, bisweilen aber auch ziemlich locker, und kann dann über einen grossen Theil des Zelllumens sich ausbreiten. Es hat sich nachweisen lassen, dass die eckigen glänzenden Körper aber wiederum in einem fortlaufenden protoplasmatischen Faden eingelagert sind. Der Knäuel kann daher zweckmässig als Centralfaden bezeichnet werden.

Fig. 138.



Da die Körnchen quellbar sind, sind sie als Krystalloide aufzufassen; sie waren unlöslich in Alkohol und Aether, in Kalkwasser, verschieden concentrirter Kochsalzlösung, auch in gesättigter Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Monokaliumphosphat, Kupfersulfat, Chloralhydrat. In Kalilauge sind sie schwer löslich; selbst nach mehrtägigem Stehen in frisch bereiteter concentrirter Lösung fanden sich noch einige Körnchen vor. Selbst starke Salpetersäure und Salzsäure lösen sie nicht, sie quellen davon nur etwas auf; aufquellend wirkt ferner schwefelsaure Magnesia; die Körnchen bekommen hierbei undeutliche Umrisse; Zugabe von reichlich Wasser hebt sie wieder scharf hervor. Essigsäure und Chromsäure bewirken Schrumpfung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt ein

1) Berichte der deutschen botan. Gesellschaft 1893 Heft 2.

Zusammenfliessen der Körnchen zu grösseren Tropfen, die aber nach dem Platzen der Zellen auch allmählich verschwinden. Die Körnchen lassen sich färben durch Essigcarmin, durch Löffler's Methylenblau (besonders wenn die Zellen vorher mit schwacher Kalilösung oder Ammoniak behandelt wurden), ferner durch Methylgrün, Essigsäure; letztere färbt dieselben auch bei unfixirtem Material. Bei fixirtem färben leicht: Eosinlösung, Safranin, Säurefuchsin und auch noch andere Anilinfarben. Hämatin-Ammoniak färbt die Körnchen nur schwach. Die chemische Substanz der Körnchen ist noch unbekannt; vielleicht stammt das von Kossel aus der Hefe gewonnene Nucleïn aus diesen Körpern. Behandelt man lebende Hefezellen mit Kalkwasser, so lösen sich die Körner aus ihrer fädigen Grundmasse heraus und treten in die Vacuole ein, die sie mitunter ganz ausfüllen. Löffler's Methylenblau wird von der lebenden Hefenzelle aufgenommen und in kleinen Vacuolen, sowohl zwischen den Fadenschlingen des Centralkörpers, wie auch im übrigen hyalinen Protoplasma aufgespeichert. Der Farbstoff erscheint nur am Rande, wo er mit dem Protoplasma in Berührung kommt, blau, die Mitte der Vacuole erscheint dagegen roth, was auf die alkalische Natur des Protoplasmas und die Säure des Zellsaftes schliessen lässt.

Den Kern der Hefezelle untersuchte F. A. Hansen[1]).

Neuer Gährungserreger. Schizosaccharomyces Pombe, wurde aus Hirsebier, das im Jahre 1890 von Ostafrika durch Vermittlung von Wissmann nach Deutschland geschickt worden war, isolirt und in Reinzucht weiter cultivirt. P. Lindner[2]) beschreibt diese Hefe ausführlich.

Das Genus Saccharomyces will H. Möller[3]) streichen, E. Ch. Hansen[4]) aber beibehalten.

Ein im Bier vorkommender Mikroorganismus führt nach G. Tate[5]) Dextrose theilweise in Linksmilchsäure über.

Das Wachsthum der Hefe auf festem Nährboden besprechen P. Lindner[6]) und J. C. Holm[7]).

Wirkung der Hefe auf Rohrzucker. Nach J. O'Sullivan[8]) werden, je nach Menge des angewendeten Rohrzuckers, für 100 Th. invertirtem Rohrzucker bis 0,7 Th. Zucker vergohren. In 17 Stunden wurden durch 2,7 Grm. Hefe 34 Grm. Zucker invertirt.

Aldehydbildung bei der Alkoholgährung ist nach Rösler[9]) ein Produkt der Lebensthätigkeit der Hefezelle.

Wirkung einiger Desinfectionsmittel auf Hefe untersuchte H. Will[10]). Darnach entsprachen nur wenige Stoffe der Anforderung, die Hefezellen rasch und sicher selbst in sehr schwacher Concentration abzutödten. Es sind: Sublimat, Chlorkalk, die alkalisch

1) Centralbl. f. Bakteriol. 13 S. 639.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. *413; Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 1298.
3) Centralbl. f. Bakteriol. 12 S. 537; 14 S. 358.
4) Centralbl. f. Bakteriol. 13 S. 16.
5) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 1263.
6) Wochenschrift f. Brauerei 1893 S. 692 u. 1354.
7) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 402.
8) Transact. of Inst. of Brewing 6 S. 67.
9) Annal. de l'Inst. Pasteur 7 S. 1.
10) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 151, 179, 429.

reagirende Javelle'sche Lauge, doppeltschwefligsaurer Kalk, das sauer reagirende Wismuthnitrat, Kaliumpermanganat, alkoholische Benzoësäure- und Salicylsäurelösung, sowie Creolin. Von diesen bleibt für die Verwendung im Brauereibetrieb Sublimat wegen seiner starken Giftwirkung überhaupt ausser Betracht; ebenso dürfte die Salicylsäure und Benzoësäure aus bekannten Gründen nicht gebraucht werden. Die Einführung des Creolins ist durch den lang anhaftenden Geruch und die Schwierigkeit, dasselbe wieder vollständig zu entfernen, unmöglich. Kaliumpermanganat wird sich wohl zu gewissen Zwecken mit Vortheil anwenden lassen, immerhin aber erscheint dessen Gebrauch in grossem Massstabe ebenso wie der von Javelle'scher Lauge und Wismuthnitrat, abgesehen vom Kostenpunkt, sehr fraglich und fehlen zur Zeit hierüber überhaupt Erfahrungen. Dagegen entsprechen die im Brauereibetrieb altbewährten Desinfectionsmittel, der Chlorkalk und der doppeltschwefligsaure Kalk, in jeder Beziehung den gestellten Anforderungen. Gleichzeitig haben die Versuche aber auch gezeigt, dass, wenn es sich um die Vernichtung von Hefe handelt, bes. beim doppeltschwefligsauren Kalk viel schwächere Concentrationen, als dies bisher wohl allgemein geschehen ist, angewendet werden können, ebenso dass auch die Lösung des Chlorkalks, welcher bislang meist nur in fester Form gebraucht wurde, selbst in sehr starker Verdünnung ein ganz vorzügliches Desinfectionsmittel abgibt. Aus den Versuchsergebnissen mit wilder Hefe und Mycoderma ist ersichtlich, dass eine Lösung von Chlorkalk, welche nur 0,2 Proc. wirksames Chlor enthält, selbst bei einer Einwirkung von nur zwei Minuten auch das Leben dieser Organismen zerstört, und dass in der gleichen Weise doppeltschwefligsaurer Kalk mit 2 Grm. schwefliger Säure im Liter wirkt.

Fluorverbindungen in den Gährungsgewerben empfiehlt J. Effront[1]). — A. Jörgensen und J. Ch. Holm[2]) widerlegen die Behauptungen desselben, indem sie zeigen, dass die Hefe von ihren Krankheitskeimen durch die Behandlung mit Flusssäure nicht befreit wird, und dass die Krankheitskeime sich sogar oft durch die Behandlung mit Flusssäure in sehr hohem Grade vermehren, dass somit die Flusssäure in einigen Fällen die Entwickelung der Krankheitshefen und der Krankheitsbakterien auf Kosten der guten Kulturhefe fördern kann.

Reinzuchthefe und Antiseptica. Nach A. Cluss[3]) bedeutet die Einführung der Reinzuchthefe in den Brennereibetrieb einen Fortschritt, welcher durch Antiseptica, besonders durch die Fluorverbindungen, nicht erreicht werden kann, denn durch die Anwendung derselben ist weder die Herstellung einer Reinkultur überhaupt, noch auch eine so weitgehende Reinigung unreiner Brennereihefe möglich, dass

---

1) Compt. rend. 117 S. 559; Monit. scient. 1893 S. 182.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893 S. 126; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 150.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893, Ergänzungsheft S. 94.

ausser den Bakterien auch die Krankheitshefen unterdrückt werden. Eine wirkliche Reinkultur ist nur auf dem von Hansen vorgezeichneten Wege, bei welchem der Ausgang von einer einzigen Hefezelle genommen wird, zu erzielen. Aber auch eine Reinigung der Hefe mit Flusssäure im Sinne Effront's ist eine unsichere Maassregel. Wenn derselbe auch bei seinen Untersuchungen gefunden hat, dass einzelne Kulturhefen unter dem Einfluss von Fluorverbindungen eine Krankheitshefe zu unterdrücken im Stande waren, so ist damit noch nicht erwiesen, dass wir dieses Resultat immer bei Anwendung von Flusssäure auf ein Gemenge von Kultur- und Krankheitshefen erhalten werden. Es kann unter Umständen auch einmal die umgekehrte Wirkung eintreten und es sind thatsächlich derartige Fälle von Hansen und seiner Schule festgestellt worden. Dieselben Vortheile, welche Hansen für den Brauereibetrieb aus der Durchführung der Gährung mit reingezüchteten Hefearten festgestellt hat, ergeben sich aus der Anwendung von Reinzuchthefe auch für die Brennerei. Andererseits schliesst die Einführung der Reinzuchthefe in den Betrieb die Anwendung von Desinfectionsmitteln nicht aus, da die reine Hefe nicht die Wirksamkeit eines Antisepticums erfüllt und wir in verschiedener Richtung in der Brennerei ein solches nicht entbehren können. Man ist in der Brauerei und Brennerei, auch wenn mit Reinzuchthefe gearbeitet wird, ebenso oder noch mehr wie früher, auf die äusserliche Anwendung von Desinfectionsmitteln angewiesen: Von allen antiseptischen Mitteln zum Zwecke äusserlicher Reinigung in der Brennerei giebt Cluss den Fluorverbindungen den Vorzug.

Reinhefe in der Spiritusindustrie. M. Delbrück[1]) bespricht die Einführung der Reinhefe und das Auftreten der Schaumgährung. Die Gährungsform, insbesondere die Schaumgährung hängt ab von dem physiologischen Zustande, in welchem sich die Hefezellen beim Anstellen der Maische mit Hefe befinden; sie ist eine Folge der Hefenführung.

Schaumgährung. Nach G. Hesse[2]) ist jede kräftige, rein gehaltene Hefe unter günstigen Umständen im Stande Schaum zu erzeugen, sobald sie in voll ausgewachsenem Zustande zur Verwendung kommt. Das Kennzeichen für den ausgewachsenen Zustand bildet bei ausreichender Dauer der Entwickelungszeit in erster Linie die erreichte Endtemperatur bei der Gährung, in zweiter Linie erst der Grad der Vergährung. Die Schaumgährung kann stark abgeschwächt bezw. ganz unterdrückt werden durch Verwendung einer Hefe, welche in der Intensität ihrer Gährwirkung abgeschwächt ist. Die Abschwächung erfolgt sicher dadurch, dass man die Gährtemperatur der Hefe bis gegen die Grenze der Vegetationsfähigkeit derselben steigen lässt, nach hiesigen Erfahrungen bis 31°. Der höhere oder geringere Grad der Abschwächung,

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893, Ergänzungsheft S. 25; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1892 S. 409; 1893 S. 17 u. 24.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 69 u. 93.

ausgedrückt durch die erreichten Endtemperaturen zwischen 25 und 31°, wirkt auf den Zeitpunkt des Eintretens der Schaumgährung derart ein, dass bei 25 und 26° der Schaum gleichzeitig mit der Hauptgährung sich einstellt, während bei 30 und 31° die bedeutend verminderte Schaumbildung sich erst bei Schluss der Hauptgährung einstellt oder auch ganz ausbleibt. Durch Herabgehen mit der Endtemperatur hat man es in der Hand, die Schaumgährung beliebig hervorzurufen und einigermaassen auch die Tageszeit dafür zu bestimmen. Die Vergährung der Hefe muss dabei stets zu Ende geführt sein und darf zwischen $1^1/_2$ und $3^1/_2$ schwanken. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch eine unreife noch kräftig sprossende Hefe die Schaumbildung verhindert. Es scheint dies der Fall zu sein, wenn eine zuckerreiche Hefe nur ungefähr erst die Hälfte des Extracts vergohren hat und eine Endtemperatur von 18 bis 19° erreicht hat. Der Zustand der Mutterhefe, ob unreif, reif oder überreif, im Zeitpunkt des Anstellens ist auf die Hefe selbstredend von Einfluss. Bei langer Gährdauer derselben gleichen sich die anfänglichen Unterschiede aber ziemlich aus. Jedenfalls ist der physiologische Zustand der Hefe selbst nur allein maassgebend für die späteren Erscheinungen in der Hauptmaische.

Die Schaumgährung besprachen K. Hecke und E. Brelow[1]. Die Schaumgährung bleibt aus: Beim Dämpfen bei blasendem Ventil bis zu 4 Atm., bei Ausmaisch-Endtemperatur 65° (52° R.), ferner beim Einhalten hoher Temperaturen in dem Hefengut und beim Vergähren der Hefe auf 3 bis 4° Ball.

Die im Vereinslaboratorium hergestellten vier Heferacen wurden in mehreren Brennereien versucht[2]. Nach umfassenden Versuchen von G. Heinzelmann[3]) besitzen wir in Reinzuchthefe Rasse II eine Hefe, die den weitgehendsten Anforderungen in vollem Maasse genügt; sie ist eine starke Hefe, und ein Ausdruck ihrer Stärke und Unbändigkeit in gewissem physiologischem Zustande ist die Schaumgährung. Diese lässt sich aber leicht beeinflussen durch höhere Concentration des Hefengutes und stärkere Vergährung desselben, wodurch man sie in sanftere Form überführen kann, ja sie kann sogar sanfter werden, als man wünscht. Heinzelmann glaubt auch, dass wir in dieser Arbeitsweise ein Mittel gegen Schaumgährung besitzen, welches auch bei dem hartnäckigsten und schlechtesten Material vor grösserem Schaden schützen wird, indem es, wenn es auch die Schaumgährung nicht vollständig beseitigen kann, diese doch bis zu einem ungefährlichen Uebel herabmindert.

Vorrichtung zum Einleiten von Luft in gährende Würze von Scharrer & Söhne (D. R. P. Nr. 65 340) ist mit Baumwollfilter versehen. — Lüftungsvorrichtung für Presshefebottiche von A. v. Sigmond (D. R. P. Nr. 61 328). — Vor-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 78 u. 135.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1892 S. 409; 1893 S. 245, 366, 406 u. 413.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 302.

richtungen zum Bewegen und Kühlen von Maische und Hefe von O. Hipper (D. R. P. Nr. 68403) und G. Hübel (D. R. P. Nr. 68946).

Für die Vergährung von Erdbirnenmaischen empfiehlt L. Levy[1]) Reinhefe.

Vorrichtung zur Säuerung von Hefengut von O. H. Mielcke (D. R. P. Nr. 68866). — Zur Säuerung von Hefenmaischen wird nach R. Geduld (D. R. P. Nr. 68702) die auf dem bekannten Wege hergestellte süsse Hefenmaische sofort nach der Verzuckerung mit Aetznatron versetzt. Die Menge der letzteren hängt von deren acidimetrischen Titer ab und ist so zu regeln, dass die auf 1 Hektoliter Maische kommende Gesammtalkalität 100 bis 200 Grm. Schwefelsäure äquivalent ist. Für reine Grünmalzmaische empfiehlt sich ein Alkalizusatz, entsprechend dem Aequivalent von 125 bis 150 Grm. $H_2SO_4$ für 1 Hektoliter. Nach Zusatz des Alkalis wird die ganze Masse tüchtig durchgerührt, bis zum Sieden erhitzt und ungefähr $^1/_2$ Stunde lang im Kochen erhalten. Die anfänglich alkalische Reaction ist nach dieser Zeit verschwunden oder bis ungefähr auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Betrages herabgesunken, eine Erscheinung, welche sich durch die Bildung organischer Salze (sog. glucinsaurer, auch milchsaurer Salze) auf Kosten eines Theiles der in der Maische enthaltenen kupferreducirenden Zuckerarten erklärt. Ist man zu dem genannten Punkt der Neutralität gelangt, so unterbricht man das Kochen und fügt Schwefel- oder Salzsäure hinzu, von welcher wenigstens das Aeq. des angewendeten Alkalis nöthig ist, um die gebildeten organischen Säuren freizumachen. Da aber in der Hefenmaische auch vor der Einwirkung des Alkalis organische und phosphorsaure Salze vorhanden sind, so kann man mit dem Mineralsäurezusatz das Aequivalent des angewendeten Alkalis überschreiten. Im besonderen Falle einer reinen Grünmalzmaische wird dem angegebenen Beispiel entsprechend 250 bis 300 Grm. $H_2SO_4$ für 1 Hektoliter zugegeben. Nach gehörigem Umrühren, um die Säure gleichmässig in der Masse zu vertheilen, lässt man noch $^1/_2$ bis 1 Stunde stehen und kühlt dann rasch auf die gewöhnliche Anstelltemperatur des Hefengutes, 20 bis 22° ab. Man fügt nun die Mutterhefe hinzu und führt die Gährung des Hefengutes wie gewöhnlich.

Zur Herstellung von Presshefengut werden nach G. Francke und O. E. Nycander (D. R. P. Nr. 67998 und 70802) Melassen, Syrupe und ähnliche dunkelgefärbte, nicht mittels Diastase oder Malz erzeugter Zuckersäfte behufs Entfärbung und Veränderung des Geruches, unter Zusatz von Protëin, bei etwa 50 bis 55° der Einwirkung von Milchsäure überlassen und schliesslich filtrirt. Man neutralisirt die verdünnte Melasse zunächst mit Salzsäure oder Schwefelsäure, versetzt sie nach einer angemessenen Anwärmung mit Dampf mit Protëinstoff zur Hefeernährung, z. B. mit Malzkeimen, Lupinen, Roggenkleie od. dergl. und gibt diese Maische darauf bei etwa 50° der Einwirkung von

1) Compt. rend. 116 S. 1581.

Milchsäure preis. Die dazu nöthige Milchsäuremenge ist gering und verschieden, je nach der Qualität der Melasse; zweckmässig erzeugt man die Milchsäure, indem man sich eine geringe Menge saures Maischgut in der jedem Brauer bekannten Weise herstellt und der Melassenmaische zusetzt oder gewöhnliche Brennereischlempe nimmt. Der Bleichungsvorgang erheischt 15 bis 20 Stunden. Nach bewirkter Entfärbung wird die Maische, d. h. die mit gesäuerter Melasse gemischten Proteïnstoffe mittels Filterpresse in eine Würze verwandelt und diese nach dem Anstellen mit Hefe in der üblichen Weise unter Einblasen von Luft auf Hefe verarbeitet.

Gährverfahren. Nach J. Kunemann (D.R.P.Nr. 70 141) wird die erste Mutterhefe, und zwar nur bei Beginn des Betriebes, dargestellt, indem man die Maische, zum Zweck der Einleitung ihrer Selbstgährung und einer reichlichen Aufnahme von Sauerstoff, in einem flachen Bottich der Säuerung überlässt, deren Grad je nach den verarbeiteten Rohstoffen ein verschiedener sein muss, und dann so lange mit frischer, süsser Maische versetzt, bis eine regelmässige Kohlensäure-Entwicklung eingetreten ist. Diese gährende Maische wird als Mutterhefe zur regelmässigen Kultur des Fermentes benutzt, indem man dieselbe der Hauptmaische im Bottich zusetzt, nachdem in letzterer eine regelmässige Gährung eingeleitet ist. Man entnimmt aus dem oberen Theil des Bottichs unter Zurücklassung des Bodensatzes bezw. der schwereren Hefe die Mutterhefe für das nächste Maischquantum, ohne vorhergehende Durchmischung und wiederholt dies für jede Maische.

Hefenaufzieh- und Reinigungsapparat von C. A. Hoz (D. R. P. Nr. 66 305). — Vorrichtung zum Trennen der Hefezellen von G. Sobotka (D. R. P. Nr. 65 197).

Hefenbewässerungs- und Aufbewahrungsvorrichtung von J. P. Schmidt (D.R.P.Nr. 71 023) ist ein cylindrisches, allseitig geschlossenes, mit gewölbtem Deckel und gewölbtem Boden versehenes, um eine Achse drehbares Gefäss. An der oberen Seite des cylindrischen Theiles desselben ist ein Hahn zum Einlassen der Hefe, bezw. zum Entfernen des klaren Hefewassers, und an der entgegengesetzten unteren Seite ist ein mit einer Drosselklappe versehener Auslassstutzen angebracht. Zum Zwecke des Abkühlens der Hefe wird der Boden des Apparates oder der ganze Apparat mit einem Kühlmantel bekleidet.

Triebkraftbestimmungen von Presshefe. O. E. Nycander[1]) führt aus, wie wenig Werth der Triebkraft in Zuckerlösung beizumessen ist, wenn es sich darum handelt, eine Hefe für Backzwecke zu beurtheilen.

Gährkraft und Triebkraft der Hefe. H. Elion[2]) nennt die Gesammtmenge Zucker, welche die Hefe spaltet, Gährvermögen,

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 133.
2) Centralbl. f. Bakteriol. 1893 S. 53.

während die Gährwirkung, welche die Hefe in beschränkter Zeit zu äussern vermag, mit dem Ausdruck Gährungsenergie oder Gährkraft belegt wird. Die Gährungsenergie oder Gährkraft der Hefe kann nicht als Maass für die Triebkraft dienen. Zugleich mit der Kohlensäureentwickelung finden wahrscheinlich im Brotteig noch andere Wirkungen der Hefe statt, welche in so starkem Maass das Aufgehen des Teiges beeinflussen, dass im Vergleich zu dieser Menge der producirten Kohlensäure in den Hintergrund tritt. Wahrscheinlich spielt ein von der Hefe gebildetes Enzym dabei eine wichtige Rolle. Bis jetzt bleibt nur übrig, durch einen Backversuch die Triebkraft zu untersuchen. Die Triebkraft der Hefe wird hauptsächlich beeinflusst von der Varietät der Hefe und den Kulturbedingungen. Nebenbei ist es möglich, aus Bierwürze bei geeigneter Behandlung Hefe zu fabriciren, welche der besten Getreidepresshefe gleich kommt und in Beziehung auf Triebkraft sogar überlegen ist. Die Gährungsenergie liefert sehr geeignete Merkmale zur Charakteristik der Hefevaritäten, wenn dieselbe bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wird. Bei einigen liegt das Maximum der Gährungsenergie bei 30 bis 35°, während bei 40° die Gährkraft bedeutend geringer ist, und ungefähr derjenigen bei 25° entspricht. Andere haben ihr Maximum bei 35 bis 40°. Schliesslich gibt es solche, bei welchen die Gährungsenergie bei 40° nur wenig grösser gefunden wird, wie bei 30°.

Handelshefen enthalten nach Malzean[1]) bis 12 Proc. Stärkezusatz.

**Herstellung von Maischen.** Nach Bücheler[2]) ist das Waschen der Gerste das beste Mittel gegen Schimmelbildung in Malzen und zur Erzielung reiner Gährungen.

Die Wirkung der Alkalien beim Dämpfen bespricht F. Stiasny[3]). Das Maisschrot wird in Dämpfern, unter Zusatz einer bestimmten Menge von Natronlauge 4 Stunden lang gedämpft. Nach dem Ausblasen des Dämpfers wird die Masse im Vacuum mit der genau berechneten Menge Salzsäure versetzt, hiernach durch Evacuirung auf 72° abgekühlt und dann auf die im Eckert'schen Maisch- und Kühlapparat befindliche Malzmilch herabgelassen, so dass die Verzuckerungstemperatur genau 62,5° beträgt. Nach 1 bis $1^1/_2$stündiger Verzuckerungszeit wird die Maische, die bereits jetzt schon eine schöne hellgelbe Färbung zeigt, auf die Anstelltemperatur abgekühlt und mit vorgestellter Hefe zur Gährung angestellt. Die Gährung der Maische ist eine auffallend schön ruhige; bei der Angährung bilden sich grosse Blasen, die bei der nachfolgenden Hauptgährung immer zahlreicher werden (wälzende Glocken-Gährung), um endlich bei der Nachgährung gänzlich zu verschwinden. Die Nachgährung der Maischen ist kräftig, so dass man hier eine Vergährung von über 0° Saccharometer-Anzeige erzielt.

---

1) Journ. de pharm. et de chim. 28 S. 353.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 374.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1893 S. 190.

Dampf- und Maischapparat nach J. Klemm (D. R. P. Nr. 69 167).

Zerkleinerungsapparat für Maischmaterialien von E. Schulz (D. R. P. Nr. 60 393) wird unten am Henzedämpfer befestigt.

Entschaler für Maische von J. Hampel (D. R. P. Nr. 67196) besteht aus einem mit Schneckenrührwerk versehenen Siebkörper, welcher so in die Maische hineinragt, dass dieselbe ohne Pumpe wiederholt durch den Siebkörper geht und bei dem Entschalen im Bottich verbleibt. — Entschaler von O. Hentschel (D. R. P. Nr. 66 882). Derselbe beschreibt eine pendelnde Streudüse für Maischapparate (D. R. P. Nr. 65 305).

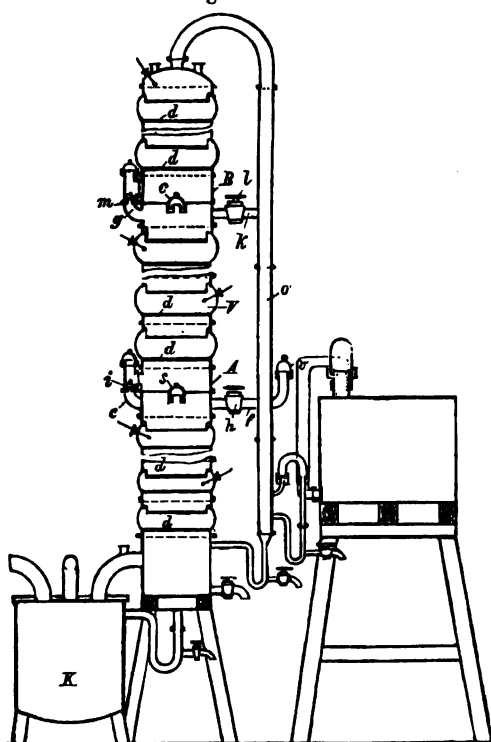
Oberflächenverdichter von R. P. Barnstead (D. R. P. Nr. 69 011). — Condensator mit Gegenstrom von J. Schmittdiel (D. R. P. Nr. 69 447).

Spiritusdestillation. Um nach O. Perrier (D. R. P. Nr. 67 201) eine Trennung der aus der Brennblase in Dampfform entweichenden gemischten Produkte zu erzielen, werden Condensationsapparate verwendet, in welchen die Kühlflüssigkeit eine bestimmte Maximaltemperatur nicht überschreitet. Zur Vervollständigung der Wirkung wird an jeden Condensator ein Analysator angeschlossen, welcher nur durch den Rücklauf des zugehörigen Condensators gespeist wird, und in welchem dieser Rücklauf in directe Berührung mit den einströmenden Dämpfen gelangt. Infolge dieser Anordnung erhält man bei continuirlichem Betriebe unveränderliche Temperaturgefälle, welche die Produkte der Fractionirung nach ihrer Natur und Flüchtigkeit trennen. Als Kühlflüssigkeiten constanter Temperatur werden solche verwendet, deren Siedepunkt bei der Temperatur liegt, bei welcher sie im Condensator benutzt werden sollen.

Destillir-Apparat. Nach G. Plath (D. R. P. Nr. 71043) können die aus dem Kessel in die Rectifications-Kolonne aufsteigenden Dämpfe je nach dem Siedepunkte der verdampfenden Flüssigkeit, in verschiedenen Höhen aus der Kolonne, deren Höhe während des Betriebes durch entsprechende Einrichtung verändert werden kann, austreten und die Verbindung der zur Abkühlung der Dämpfe dienenden Kühlapparate kann während des Betriebes so verändert werden, dass die aus der Kolonne kommenden Dämpfe, in ihnen aufsteigend oder absteigend gekühlt werden. Die mit Siebplatten *d* (Fig. 139) versehene Rectificationskolonne *V*, in welche die Dämpfe aus dem Kessel *K* eintreten, ist zu diesem Zwecke durch eingeschaltete Zwischenglieder *A* und *B* in mehre Abtheilungen I, II, III getheilt, die durch seitlich an den Zwischengliedern *A* und *B* angeordnete, mit Wasserverschlüssen *i* und *m* und Verschlussdeckeln ausgerüstete, Rohransätze *e* und *g* unter einander und durch vermittels der Hähne *h* und *l* verschliessbarer Rohre *f* und *k* mit dem zu den Kühlapparaten führenden Rohr *o* in und ausser Verbindung gebracht werden können. Die in den Scheidewänden der Zwischenglieder *A* und *B* an-

gebrachten Wasserverschlüsse *s* und *t* ermöglichen das Zurücklaufen der über denselben befindlichen condensirten Flüssigkeit in den unteren Theil der Kolonne. Die Verbindung der Rectificationskolonne mit den Kühlapparaten geschieht derart, dass die zu kühlenden Dämpfe durch die Kühlapparate, je nach der Anordnung der einzelnen Verbindungsrohre, von unten nach oben oder von oben nach unten ein- bez. hindurchgeleitet werden können.

Fig. 139.




Die Dephlegmation erörtert K. Huber[1]) mathematisch.

Zur Reinigung von Spiritus wird derselbe nach K. Weitenkampf (D. R. P. Nr. 69 884) stark abgekühlt, mit Kohlensäure gesättigt und filtrirt.

Zur Reinigung des Alkohols von höheren Homologen und Aldehyden soll nach A. M. Villon[2]) mit Vortheil das gleichzeitig als Alkali und als Oxydationsmittel wirkende Natriumsuperoxyd angewandt werden. Auf 1 Hektoliter Spiritus genügen 100 bis 500 Grm. Superoxyd. — Zur Veredelung von Schnäpsen und Liqueuren empfiehlt Villon anstatt der Behandlung mit Ozon folgendes Verfahren. Die zu behandelnden Getränke werden in Autoclaven oder Druckflaschen gefüllt, Sauerstoff eingeleitet, bis ein Druck von 2 Atm. angezeigt wird, und dann erhitzt, bis der Druck 6 Atm. beträgt. Die behandelten Getränke sollen einen verfeinerten Geschmack besitzen und sich beim Lagern nicht mehr trüben.

Zum Reinigen von Spiritus für analytische Zwecke kocht J. C. Bell[3]) 1 Liter Spiritus mit etwa 50 Grm. Aetzkali und

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1892 S. 164; 1893 S. 49.
2) Bullet. soc. chim. 9 S. 639.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 236.

500 Grm. Fett am Rückflusskühler und destillirt nach der Verseifung den Spiritus ab.

Säuregehalt der Maischen und Schlempen. Nach L. Lindet[1]) verdankt der grösste Theil noch zusammengesetzter Alkokole (Fuselöle), welche während der Gährung gebildet worden, der Anwesenheit fremder Organismen in der Stellhefe, die Bildung der Fuselöle findet hauptsächlich nach Ablauf der eigentlichen Gährung statt. Die Menge der entstehenden Fuselöle ist um so geringer, je rascher und reiner die Gährung verläuft; dies wird hauptsächlich durch Lüftung der Würze und Anstellen derselben mit viel Hefe erreicht, worauf sich auch die Temperatur der gährenden Flüssigkeit stets niederer hält. Um die Ausbildung fremder Fermente in den Maischen zu verhindern, werden diese oft schon vom Anfange an durch Zugabe von Schwefelsäure, Salzsäure oder Fluorwasserstoffsäure sauer gemacht, so soll die Entstehung von Milch- und Buttersäure auf Kosten des Zuckers, bezw. Alkohols vermieden werden. Andere Brennereien begünstigten die Bildung der Milchsäure während des Verlaufes der alkoholischen Gährung. Im ersten Falle bleibt die in der Maische vorhandene Säuremenge bis zur Beendigung der Gährung nahezu die gleiche, im zweiten dagegen steigt sie von Null ab langsam an und erreicht schliesslich, als Schwefelsäure berechnet, die Menge von etwa 3 Grm. für 1 Liter. — 250 Liter einer aus Getreide (Mais, Roggen und Malz) bereiteten Maische wurden in zwei gleiche Theile getheilt, und dem einen 1,5 Grm. Schwefelsäure für 1 Liter zugefügt. Beide Maischen wurden mit der gleichen, dem Betriebe entnommenen Hefe gestellt, welcher Milchsäurebakterien enthielt, unter vollkommen identischen Bedingungen vergohren und abgebrannt. In den Schlempen wurden durch fractionirte Destillation die bei höherer Temperatur siedenden Fuselöle ermittelt. Es wurde gefunden:

| | Im Wasser unlösliche Fuselöle im Liter 100proc. Alkohol |
|---|---|
| Mit Schwefelsäure versetzte Würze . | 6,41 Kubikcentim. |
| Würze ohne künstliche Säuerung . . | 4,52 „ |

Ein ähnlicher Versuch wurde in einer anderen Brennerei ausgeführt, wobei der eine Theil, der aus Kartoffeln hergestellten Maische mit Fluorwasserstoffsäure versetzt war. Lindet fand

| | In Wasser unlösliche Fuselöle (im Liter 100proc. Alkohol) | Darin Amylalkohol (im Liter 100proc. Alkohol) |
|---|---|---|
| Mit Flusssäure versetzte Würze . | 2,05 Kubikcentim. | 1,43 Kubikcentim. |
| Würze ohne künstliche Säuerung . | 1,65 „ | 1,00 „ |

In den zum Schutze gegen die Milch- und Buttersäuregährung künstlich angesäuerten Maischen war also durchwegs eine grössere Menge von Fuselölen gebildet worden, als in jenen, in welchen sich die Fermente

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 875.

frei entwickeln konnten. — Die Bacillen (B. amylocyme und B. orthobutyricus) sind befähigt, bedeutende Mengen von Fuselölen zu erzeugen; durch grössere Mengen freier Säuren werden sie in ihrer Entwicklung gehemmt. Es ist jedoch immerhin möglich, dass sie bei einer geringeren Säuremenge ihre Existenzbedingungen finden, wie sie bei Zusatz von Mineralsäuren vorhanden sind, dagegen nicht mehr, wenn sich die Milchsäurebakterien frei entwickeln können, und zum Schlusse der Gährung grosse Mengen Milchsäure erzeugen, zu jenem Zeitpunkte, in welchem, wie schon erwähnt, erst die Bildung der Fuselöle beginnt. In gelüfteten Maischen findet deshalb eine geringere Bildung von Fuselölen statt, weil die genannten Bakterien anaërobier Natur sind. Der Einfluss der künstlichen Säuerung der Maischen kommt jedoch auch in dem Gehalte der Schlempen an Aldehyden, Säuren und Aethern zum Ausdruck. So fand Lindet in

| | mit Flusssäure gesäuerter Maische | in ungesäuerter Maische |
|---|---|---|
| | im Liter 100proc. Alkohol | |
| Basen . . . . . . . . . . | 0,107 Grm. | 0,127 Grm. |
| Säuren (als Essigsäure berechnet) | 0,780 „ | 1,370 „ |
| Aether ( „ „ „ ) | 0,430 „ | 1,470 „ |

Die von künstlich gesäuerten Maischen stammenden Schlempen enthalten somit wohl mehr Fuselöle, doch weniger Basen, flüchtige Säuren und Aether. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Entfernung der Fuselöle aus dem Alkohole dank den Hilfsmitteln der modernen Technik leicht gelingt; die Entfernung der Basen und Säuren, sowie hauptsächlich der Aether bietet aber immer noch grosse Schwierigkeiten.

Getrocknete Getreideschlempen gehören nach O. Böttcher[1]) zu den preiswürdigsten Kraftfuttermitteln, wie ausgeführte Analysen zeigen.

Getrocknete Maisschlempe einer ungarischen Brennerei hatte nach B. Schulze[2]) u. A. folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . . | 7,8 Proc. |
| Proteïn . . . . . . . . | 27,6 |
| Fett . . . . . . . . . | 15,6 |
| Stickstofffreie Extractivstoffe | 30,6 |
| Holzfaser . . . . . . . | 14,2 |
| Asche . . . . . . . . . | 4,2 |

Zur Herstellung von Spiritus aus Torf wird nach C. Kapesser (D. R. P. Nr. 66 158) Torf mit Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht; nach der Verzuckerung wird das Filtrat mit Kreide neutralisirt und zur Gährung gebracht (?).

Spiritusmessapparat von Hornung & Scheibner (D. R. P. Nr. 69 260) besteht aus einem starken viereckigen, durch eine

1) Sächs. landw. Ztg. 1893 S. 20.
2) Pester Lloyd 1893.

Mittelwand *M* (Fig. 140 u. 141) in zwei gleiche Abtheilungen getheilten Kasten. In jeder Abtheilung, die unten von einem mit Ventil *V* versehenen Boden begrenzt wird, bewegt sich ein Schwimmer *F*. Ueber beiden Abtheilungen dreht sich um eine Achse ein Wipptrog *W*, der auf beiden Längsseiten von 2 Laufbahnen mit Rollkugeln begrenzt wird, während

Fig. 140.

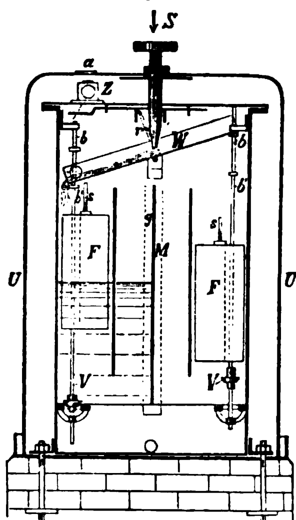
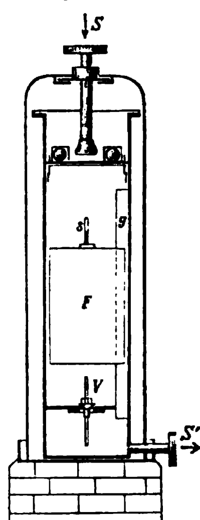



Fig. 141.




durch die bewegliche Mittelrinne der von Einströmrohr *S* zufliessende Spiritus in eine der beiden Abtheilungen gelangt. Die Stangen der beiden Ventile haben 2 Anschlagscheiben *b* und $b^1$, gegen welche die Aussparungen auf den beiden Querseiten des Wipptroges schlagen. Durch Abflussrohr $S^1$ strömt der gemessene Spiritus in die Sammelbehälter. Wenn nun der Trog *W* nach links gesenkt ist (wie in der Zeichnung), so befinden sich die Rollkugeln naturgemäss auch auf der linken Seite des Troges, das Ventil *V* links ist geschlossen, in Abtheil rechts offen, der Spiritus fliesst also in Abtheil links, der Schwimmer *F* in demselben hebt sich, stösst an das Ende des Wipptroges, welcher nach und nach bis zur waagerechten Lage gehoben wird, die Kugeln rollen in Folge dessen, und durch eine besondere Vorrichtung unterstützt, nach dem entgegengesetzten Ende des Wipptroges und werfen schliesslich diesen mit herüber. Dadurch wird Ventil *V* im rechten Abtheil geschlossen, im linken geöffnet, und während aus letzterem der Spiritus abfliesst, füllt sich Abtheil rechts allmählich mit Spiritus, den Schwimmer hebend, und das Spiel wiederholt sich. — Am Wipptrog *W* befindet sich ein Stift *r*, welcher beim Hin- und Herkippen ein Zählwerk *Z* in Bewegung setzt, welches bei jedesmaliger Befüllung des Kastens den Abfluss von 5 zu 5 Liter markirt. Die Schwimmer *F* können mittels der darauf befindlichen verstellbaren Stangen *s* auf

einen von 5 zu 5 Proc. Tralles differirenden Alkoholgehalt des Spiritus eingestellt werden, so dass nach der vorher festzustellenden mittleren Spiritusstärke die durch den Apparat wirklich durchgelaufenen Mengen mit den Angaben des Zählwerks fast ganz genau übereinstimmen. Damit der Spiritus auch ungehindert abfliessen kann, wenn das Werk irgend einmal nicht gehen sollte, ist das Sicherheitsrohr *g* angebracht, durch welches der Spiritus, allerdings ungemessen, einfach durchfliesst; es kann also eine An- oder Zurückstauung von Spiritus nie eintreten. Der Apparat, welcher von jedem Brenner aufgestellt werden kann, wird zwischen Spiritusverschluss und Sammelbassin in die Rohrleitung eingeschaltet. Alle Schraubenbolzen sind für die steueramtliche Plombenschnur durchbohrt, ausserdem ist der Apparat mit der steueramtlich vorgeschriebenen Sturzhaube *U* mit Untersatz und Ankerbolzen versehen.

Spiritusmessapparat von L. Horn (D. R. P. Nr. 69 339).

Herstellung von Cognac in Spanien. Nach A. Zweifel[1]) wird spanischer Weisswein der Destillation unterworfen und das 35 bis 40° zeigende Destillat nochmals destillirt, wobei der Vorlauf und Nachlauf beseitigt, bez. späteren Destillationen zugeführt wird und nur der mittlere Ablauf von 70 bis 75° aufgesammelt wird. Dieser wird in eichenen Fässern gelagert (gealtert) und nach erfolgter Entwickelung der „Blume“ durch destillirtes Wasser (welches mit Cognac vermischt und auf 20 bis 22° Alkoholstärke gebracht, ebenfalls gealtert worden ist) auf die im Handel gewünschte Stärke von meistens 50° gebracht. Eine leichte Abrundung des etwas stechenden Geschmacks, welchen jeder reine Cognac zeigt, wird durch Zugabe von 1 bis 2 Proc. Zucker bewerkstelligt. Die Käufer sind derartig an diesen geringen Zuckergehalt gewöhnt, dass der Cognac ohne denselben nicht anspricht. Die Verwendung von Colonnenapparaten, die einen Cognac von der gewünschten Stärke in einer Destillation liefern würden, geben ein weniger feines Produkt.

Den Missbrauch des Alkohols besprach Strümpell auf der Naturforscherversammlung. Er behandelte zunächst die eigentlichen Giftwirkungen des Alkohols, die sich, ähnlich wie bei anderen Giften, z. B. dem Blei, erst durch Summirung kleinster, in längerer Zeit angesammelter Giftwirkungen äussern. Hauptsächlich sei dieser Schädigung das Nervensystem ausgesetzt, dessen Gewebe durch den Alkohol systematisch zerrüttet werde. Die Folgen zeigten sich in ihren Wirkungen auf Bewusstsein und Bewegungsorgane theils in der acuten Alkoholvergiftung, dem Rausch, theils in der chronischen, deren geistige Verheerungen sich in Delirien äussern, während die motorischen als Zittern und dergl. auftreten. Indessen seien die nervösen Alkoholerkrankungen, wenn auch, namentlich in grossen Arbeitercentren mit Schnapsconsum häufig genug, doch verhältnissmässig selten im Vergleich zu den Erkrankungen der Organe des Blutumlaufes und Stoffwechsels. Hier scheidet zunächst die specifisch alkoholische Leberentartung wegen ihrer Selten-

1) Correspond. d. Schweizer Aerzte 1893 S. 61.

heit aus. Die schlimmsten, besonders in Bayern häufigen Erkrankungen seien die des Herzens und der Nieren. Erstere sei eine Folge der Ueberarbeitung des Herzmuskels durch übermässig zugeführte Biermengen, die sowohl durch die Menge wie durch den bei der grossen Menge allzusehr gesteigerten Gehalt an Kohlehydrat und Eiweiss eine Ueberlastung des Herzens hervorbringen. Herzvergrösserung und Herzverfettung, Athemnoth, später Nierenschrumpfung oder acute Nierenentzündung sind die Folgen. Auch die eigentlichen, an sich nicht durch Alkohol erzeugten Stoffwechselkrankheiten, wie Gicht, Zuckerruhr, Fettsucht würden durch starken Biergenuss sowohl wegen der übermässigen Menge des gestörten Stoffwechselgleichgewichts, als der eigentlichen Giftwirkung des Alkohols verschlimmert.

Durch dauernden mässigen Genuss von Alkohol wird nach A. Magnus-Boy [1]) die Ausnutzung der menschlichen Nahrung nicht beeinträchtigt.

**Untersuchungsverfahren.** Zur Bestimmung der Stärke in Kartoffeln u. dgl. wird nach E. Deltour [2]) das dem Polarisationsapparat entsprechende Normalgewicht der Durchschnittsproben mit 80 bis 90 Kubikcentim. Wasser und 0,5 Grm. Salicylsäure 40 bis 50 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit 1 Kubikcentim. Ammoniak versetzt, auf 200 Kubikcentim. aufgefüllt, filtrirt und polarisirt. Das spec. Drehungsvermögen der löslichen Stärke wurde für Temperaturen von 15 bis 18° mit $[\alpha]_D = + 202{,}66^0$ bestimmt, wenn $[\alpha]_D$ der Saccharose $= + 67{,}3^0$, und mit $[\alpha]_D = + 200{,}25^0$, wenn $[\alpha]_D$ der Saccharose $= 66{,}5^0$. Setzt man das Drehungsvermögen der Saccharose = 100, so beträgt jenes der löslichen Stärke unter den gleichen Bedingungen $= + 301{,}1^0$.

Spiritusuntersuchung der Schweizer Alkoholverwaltung. Untersuchungen von Rohspiritus ergaben folgende Fuselgehalte:

| Rohspiritus aus: | Zahl der Analysen | Fuselgehalt Maximum | Minimum | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| | | Volumen im Mille | | |
| Kartoffeln . . . . . . . | 142 | 5,2 | 0,96 | 3,21 |
| Kartoffeln und Roggen . . | 53 | 6,8 | 1,00 | 3,62 |
| Kartoffeln und Mais . . . | 9 | 5,3 | 1,80 | 4,15 |
| Kartoffeln, Roggen und Mais | 9 | 5,5 | 2,96 | 4,33 |
| Roggen . . . . . . . . | 17 | 6,2 | 0,90 | 4,47 |
| Mais . . . . . . . . . . | 68 | 6,3 | 2,50 | 4,89 |
| Roggen und Mais . . . . | 18 | 6,8 | 4,20 | 5,25 |

Bei den hochentwickelten neuesten Filtrations- und Rectifications-Einrichtungen bleiben im rectificirten Destillat, dem Sprit, nur verschwindend kleine Mengen der verunreinigenden Nebenprodukte zurück. Durch nochmalige fractionirte Rectification dieses Destillats in grösseren Mengen und Untersuchung dieser Fractionen können jedoch auch im Sprit noch die meisten der im Rohspiritus enthalten gewesenen Arten von Verun-

1) Archiv f. Physiol. 1893 S. 544.
2) Bullet. acc. Belg. chim. 6 S. 159.

reinigungen, besonders die Aldehyde, wie Acetaldehyd und Furfurol, ferner höhere Alkohole, Säuren, Säureester und Basen aufgefunden werden. Die Säuren, die Aldehyde, die Homologen des Aethylalkohols sind fast in jedem derart geprüften Sprite nachzuweisen, während Furfurol und Basen seltener, letztere sogar nur ausnahmsweise und wesentlich nur in schlecht rectificirten Rüben- und Melassespriten auftreten. Selbstverständlich hängt die Menge und Beschaffenheit der auffindbaren Verunreinigungen einmal von den verwendeten Rohstoffen, andererseits von der Art der Reinigung ab. Von den in dem Branntwein enthaltenen Verunreinigungen sind einzelne, wie höhere Fettsäuren, Fettsäureester und Basen, schon im Rohspiritus nur in verschwindend kleinen Mengen enthalten; dieselben werden durch die Reinigung fast ganz entfernt, und man kann daher auch, wenn sich nicht bei der Vorprüfung durch Kostproben Verdachtsgründe für die Anwesenheit einer dieser Verunreinigungen ergeben, bei der Untersuchung von Spriten von einer Prüfung auf diese Bestandtheile absehen. Das Hauptaugenmerk ist auf die Ermittelung der beiden wesentlichen Vorbrandbestandtheile, des Aldehyds und des Ester, und auf das charakteristische Nachlaufsprodukt, das Fuselöl, zu richten. Bei der Untersuchung von 3 Proben der Marke Feinsprit der Alkoholverwaltung durch fractionirte Rectification ergab sich, dass Probe I und II 0,120 für 1 Mille, Probe III 0,139 für 1 Mille Fuselöl, auf absoluten Alkohol berechnet, enthielten; von diesen Proben war bei der Kostprobe I u. II als guter, III als mittlerer Feinsprit bezeichnet. Für Primasprit ergab die Untersuchung zweier Proben 0,063 bezw. 0,083 Volumenprocent Fuselgehalt. Die schweizerische Alkoholverwaltung hat die Arbeit von A. Stutzer und O. Raitmair (J. 1890. S. 1069) einer Nachprüfung unterzogen und bestätigt, dass minimale, durch Kostproben nicht mehr erkennbare Mengen von Fuselöl bei Umrectification genügender Mengen noch mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden können. Stutzer und Raitmair halten es für nothwendig, die Fuselölbestimmung im Sprit auszuführen, indem sie bei der Rectification der Probe Alkali zusetzen. Das Laboratorium der Alkoholverwaltung gibt die Richtigkeit dieses Verfahrens zu, wenn es sich nur um die Bestimmung des Fuselöls nach der Röse'schen Methode handelt, hält dasselbe aber nicht für angezeigt, wenn in den Spriten, wie z. B. in den Melassespriten, viele Vorlaufsprodukte, wie Aldehyd und Ester, enthalten sind, da diese Bestandtheile durch die Rectification mit Alkali theils verharzt, theils zerstört werden. Das Laboratorium hält es daher speciell für Melassespiritus durchaus für nothwendig, die Rectification ohne Alkalizusatz vorzunehmen. Diese Vorbrandprodukte werden dann auf Acetaldehyd umgerechnet. — In denjenigen Fällen, wo es sich besonders um die Bestimmung der Aldehyde im Vorbrand handelt, können dieselben nach dem Verfahren von W. Windisch mit salzsaurem Metaphenylendiamin auf colorimetrischem Wege in den ersten Fractionen der Rectification annähernd quantitativ bestimmt werden. Um keinen Verlust an Aldehyd zu erleiden, kann man dabei die Fractionen in aldehydfreien Sprit oder direct in eine 2proc.

Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin einleiten. Zur Ausführung dient eine stets frisch bereitete 10proc. wässerige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin. Von dem zu untersuchenden Sprit werden 10 Kubikcentim. in einem Reagensglase mit 1 Kubikcentim. der Metaphenylendiaminlösung versetzt. Eine Stunde später wird die entstandene Farbenreaction beobachtet und der Aldehydgehalt durch Vergleichung derselben mit Lösungen von bekanntem Gehalt an Aldehyden geschätzt. Alle Sprite werden vor der Untersuchung auf dieselbe Stärke von 95 Vol.-Proc. eingestellt und, falls sie in hölzernen Fässern gelagert waren, umdestillirt. Als äusserste Verdünnung, bei welcher nach Verlauf von einer Stunde noch eine hinreichend deutliche und vergleichbare Färbung entsteht, ist nach dem Urtheil der Alkoholverwaltung eine Lösung von 0,02 Vol. in 1000 Aldehyd anzusehen. Von hier an aufsteigend kommen Lösungen von 0,03, 0,05, 0,07, 0,08, 0,1, 0,15, 0,2, 0,4, 0,7, 1,0, 1,5, 2,5 u. 5 Vol. für 1000 als Vergleichsobjekte zur Anwendung. Um die bei jeder neuen Untersuchung sich immer wiederholende Herstellung dieser Scale zu vermeiden, sind aus einer Mischung von Fluorescein-, Chrysoidin-, Methylorange- und Anilinblaulösungen die einzelnen Glieder vorstehender Scale in nach Ton und Farbe möglichst entsprechenden Nuancen hergestellt und die betreffenden Flüssigkeiten in Mengen von je 11 Kubikcentim. in Glasröhren eingeschmolzen. Die so hergestellten Typen werden zur Vergleichung benutzt.

Die Alkoholverwaltung erblickt in der Furfurolreaction ein Hülfsmittel für die Spritbeurtheilung, weil sich in vielen Fällen gezeigt hat, dass Sprite, die einen nachweisbaren Furfurolgehalt ergeben, auch bei der weiteren Prüfung auf chemischem Wege und durch Kostproben sich als minderwerthig erwiesen; auch hat sich vielfach in furfurolhaltigen Spriten direct durch Geruch und Geschmack oder durch Ausschütteln mit Chloroform der charakteristische Fuselgeruch des ursprünglichen Rohspiritus nachweisen lassen. In solchen Fällen wurden dann 1 bis 2 Liter rectificirt und der Nachlauf nach der Röse'schen Methode untersucht. Die Furfurolreaction ist daher immer ein Fingerzeig für etwa weiter vorzunehmende Untersuchungen. Von sämmtlichen in 1891 und 1892 als Wein- und Primasprit bezeichnet gewesenen 364 Proben sind nur 3 (= 0,8 Proc.) als furfurolhaltig befunden worden; von den 1120 als Feinsprit deklarirten Proben enthielten 32 (= 2,8 Proc.) geringe Spuren von Furfurol. Von diesen 32 Spriten mussten 26 (= 81 Proc.) bei weiterer Untersuchung als nicht zum Trinkverbrauch geeignet zurückgewiesen werden. 4 weitere von den 32 Proben mit verhältnissmässig geringer Menge alkoholischer Verunreinigungen konnten noch als mittlere und zwei sogar als gute Feinsprite taxirt werden. Häufig können selbst sehr geringe Spuren von Verunreinigungen an Nachlaufprodukten durch das Geruchsorgan wahrgenommen werden. Die Alkoholverwaltung empfiehlt daher zum Fuselöl-Nachweis neben der Jorissen'schen Furfurolreaction die Anwendung der Uffelmann'schen Ausschüttelungsmethode mit Chloroform. Allerdings konnte sie bei Wein-, Prima- und guten Feinspriten mit diesem Prüfungsverfahren

keine Anhaltspunkte für die Gegenwart von Verunreinigungen finden. Dagegen gelang es bei Feinspriten geringerer Qualität oft, bei der Ausschüttelung von etwa 20proc. Sprit mit Chloroform in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung nach dem Verdunsten des Chloroforms einzelne Körper, wie Fuselöl bezw. Amylalkohol oder Amylacetat, in Kartoffelspriten, Morin'sche Basen in Melassespriten, an dem charakteristischen Geruch zu konstatiren. (Dieselbe Methode eignet sich auch zur Prüfung von Cognac.) Die Alkoholverwaltung untersuchte dann, bis zu welchem Grade man auf chemischem Wege alkoholische Verunreinigungen nachweisen könnte, welche bei der Kostprobe Geruch und Geschmack der Probe wesentlich beeinflussen:

| Substanz | Grenze der Verdünnung, bei welcher noch Geruch oder Geschmack bemerkbar sind | Grenze der Verdünnung, bei welcher nach Ausschütteln von 200 Kubikcentim. verdünnten Sprits und Verdunsten des Chloroforms ein Geruch constatirt werden kann |
|---|---|---|
| Rohfuselöl | 1 : 50000 | 1 : 20000 |
| Amylalkohol | 1 : 50000 | 1 : 20000 |
| Essigäther | 1 : 50000 | 1 : 10000 |
| Amylacetat | 1 : 100000 | 1 : 500000 |
| Base Morin | 1 : 1000000 | 1 : 1000000 |

Bei Rohfuselöl, Amylalkohol, Essigäther ist demnach der Nachweis mittels einfacher Geschmacksprobe empfindlicher als die chemische Prüfung mit Hülfe der Ausschüttung, bei der Morin'schen Base besteht zwischen den beiden Prüfungsarten kein Unterschied, und einzig bei dem stark riechenden Amylacetat ist die Prüfung unter Zuhülfenahme des Chloroforms der einfachen Geschmacksprobe in der Empfindlichkeit überlegen. Die Alkoholverwaltung fasst die an einen Sprit bezüglich seines Gehalts an Nachbrandprodukten zu stellenden Anforderungen, wie folgt, zusammen: Handelssprite dürfen, sofern sie nicht nachweisbar in mangelhaft gelatinirten Holzfässern gelagert haben, kein Furfurol enthalten. Bei der Ausschüttung von 200 Kubikcentim. auf etwa 20 Proc. verdünnten Sprits mit 20 Kubikcentim. Chloroform soll beim Verdunsten des letzteren kein deutlicher Geruch nach alkoholischen Verunreinigungen wahrnehmbar sein. In Bezug auf die letzteren Anforderungen sind indessen noch weitere Versuche vorbehalten. Die Prüfung auf Säuregehalt ist unwesentlich. Die von Barbet vorgeschlagene Prüfung mit Kaliumpermanganat gibt nur einen Anhaltspunkt für die Beantwortung der Frage, in welchem ungefähren Maasse ein Sprit mit leicht oxydirbaren organischen Substanzen verunreinigt ist, ohne über die Natur der einzelnen Verunreinigungen und über die Menge eines einzelnen oder einer Gruppe dieser Stoffe einen sicheren Schluss zu gestatten. Es gibt Verunreinigungen wie Aldehyde, Ester u. s. w., welche in Spuren dem Sprit einen angenehmen Geschmack und Geruch geben und daher bei der Geschmacksprobe nicht stören, dagegen auf Kalium-

**permanganat sehr lebhaft einwirken, während andererseits höhere Alkohole, wie Amylalkohol, die schon in geringer Beimengung den Geschmack und Geruch des Sprits sehr unangenehm beeinflussen, die Permanganatlösung langsamer entfärben. Aus demselben Grunde kann auch leicht eine Differenz der Anschauung zwischen dem Geschmacksprober und dem Urtheil nach der chemischen Analyse auftreten.**

### Ministerial-Verfügung, betreffend den zulässigen Fuselölgehalt im Branntwein, für den Steuervergütung oder Abgabenfreiheit beansprucht wird.

Seitens des Königl. preuss. Finanzministeriums ist unter dem 18. Juli 1893 folgende Circular-Verfügung an die Provinzial-Steuerdirectoren u. s. w. erlassen:

Die im Bundesrathsbeschlusse vom 22. Mai 1890 und im § 41 Absatz 1 unter b der am 9. März d. J. genehmigten Branntweinreinigungsordnung enthaltene Vorschrift, betreffend den zulässigen Fuselölgehalt im Branntwein, für den Steuervergütung oder Abgabenfreiheit beansprucht, oder der als gereinigt oder filtrirt aus einer Branntwein-Reinigungsanstalt abgemeldet wird, hat Zweifel hervorgerufen. Es ist in Frage gekommen, ob danach eine Abfertigung nur dann zu beanstanden sei, wenn der Branntwein mehr als 2 Proc. Amylalkohol, d. h. Fuselöl im engsten Sinne enthält, oder in jedem Falle, wo Branntwein in einer 2 Proc. übersteigenden Menge mit Nebenerzeugnissen irgend welcher Art vermischt ist, die nicht durch künstlichen Zusatz in den Branntwein gelangt, sondern bei der Gährung und Destillation von Natur gebildet worden sind — gleichviel, ob sie zu den im Vor- oder im Nachlaufe überdestillirenden Stoffen gehören —, wie z. B. Aldehyd, Acetal, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol u. s. w., d. h. in jedem Falle, wo Branntwein mit Fuselöl im weitesten Sinne vermischt ist.

Die letztere Auffassung ist die richtige. Wie aus dem Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes vom 29. April d. J.[1]) genauer ersichtlich, wohnen die dem Amylalkohol eigenen schädlichen Eigenschaften auch den sonstigen bei der Destillation im Vor- und Nachlaufe gewonnenen, als Verunreinigungen des Aethylalkohols zu betrachtenden Nebenerzeugnissen bei.

Es ist ferner hervorzuheben, dass auch die neben dem Amylalkohol in den Branntweinen enthaltenen Nebenerzeugnisse die Anzeige des Alkoholometers mehr oder weniger stark beeinflussen. Alle hier in Frage kommenden Stoffe sind specifisch leichter als Wasser und wirken in demselben Sinne wie der Alkohol auf das Alkoholometer, so dass sie den Alkoholgehalt scheinbar erhöhen. In wie hohem Maasse dies der Fall sein kann, lehrt folgendes Beispiel: Ein Branntwein enthalte 80 Gew.-Proc. Alkohol, 15 Gew.-Proc. Wasser und 5 Gew.-Proc. Aldehyd (der Aldehyd macht die Hauptmenge der Vorlaufsprodukte der Branntwein-Rectification aus). Ein solcher Branntwein zeigt am Alkoholometer mehr als 85 Gew.-Proc. Alkohol an, also über 5 Gew.-Proc. mehr, als der Branntwein in Wirklichkeit enthält.

Das für die Bestimmung des Fuselölgehaltes vorgeschriebene Verfahren ist geeignet, den Gesammtgehalt an Nebenerzeugnissen der oben bezeichneten Arten zuverlässig anzugeben; ich bestimme daher auf Grund des vorbezeichneten Gutachtens und im Einverständniss mit dem Herrn Reichskanzler das Folgende:

Unter „Fuselöl" im Sinne des Bundesrathsbeschlusses vom 22. Mai 1890 und des § 41 unter b der Branntwein-Reinigungsordnung vom 9. März 1893 ist die Gesammtheit aller Verunreinigungen der Branntweine zu verstehen, die sich bei der Untersuchung nach dem durch Bundesrathsbeschluss vom 26. November 1891 vorgeschriebenen Verfahren ergeben.

Der Finanzminister.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 560.

## Statistik.

**Branntweinbrennerei im deutschen Branntweinsteuergebiet 1891/92 (vgl. J. 1892. 938):**

| Verwaltungsbezirke | Gesammtzahl der im Laufe des Betriebsjahres in Betrieb gewesenen Brennereien | Hiervon haben hauptsächlich mehlige Stoffe verarbeitet | Darunter Brennereien mit Presshefebereitung | Die Gesammterzeugung an reinem Alkohol betrug Hektoliter | Die zum niedrigeren Verbrauchsabgabensatze zu versteuernde Alkoholmenge ist für die in Betrieb gewesenen Brennereien festgesetzt auf Hektoliter |
|---|---|---|---|---|---|
| Ostpreussen | 288 | 288 | 6 | 97 690 | 74 211 |
| Westpreussen | 270 | 267 | 3 | 165 576 | 139 677 |
| Brandenburg | 601 | 591 | 28 | 447 156 | 327 973 |
| Pommern | 370 | 370 | 20 | 266 086 | 178 693 |
| Posen | 444 | 442 | 1 | 366 498 | 291 328 |
| Schlesien | 845 | 838 | 22 | 431 739 | 305 278 |
| Sachsen mit Enklaven | 321 | 309 | 12 | 237 895 | 152 458 |
| Schleswig-Holstein | 37 | 37 | 31 | 66 782 | 20 399 |
| Hannover | 329 | 324 | 199 | 106 761 | 64 904 |
| Westfalen | 618 | 599 | 396 | 88 011 | 53 755 |
| Hessen-Nassau | 347 | 284 | 11 | 15 540 | 14 548 |
| Rheinland | 1 542 | 598 | 286 | 55 755 | 38 615 |
| Hohenzollern | 159 | 46 | — | 218 | 416 |
| Preussen | 6 171 | 4 993 | 1015 | 2 340 702 | 1 662 255 |
| Bayern | 5 610 | 1 504 | 11 | 170 585 | 155 826 |
| Königr. Sachsen | 583 | 576 | 7 | 147 320 | 113 111 |
| Württemberg | 6 637 | 2 096 | 10 | 25 858 | 39 495 |
| Baden | 18 610 | 1 861 | 5 | 54 847 | 42 333 |
| Grossherz. Hessen | 253 | 151 | — | 16 847 | 15 642 |
| Mecklenburg | 45 | 45 | 15 | 31 831 | 24 677 |
| Thüringen | 105 | 93 | — | 6 861 | 5 512 |
| Oldenburg | 30 | 30 | 21 | 5 911 | 4 474 |
| Braunschweig | 30 | 26 | 3 | 37 600 | 17 911 |
| Anhalt | 41 | 37 | — | 63 686 | 34 492 |
| Lübeck | 2 | 2 | 2 | 1 088 | 503 |
| Bremen | 29 | 28 | 9 | 2 170 | 2 217 |
| Hamburg | 11 | 10 | 10 | 30 993 | 13 595 |
| Elsass-Lothringen | 21 632 | 43 | — | 11 945 | 2 384 |
| Ueberhaupt im Betriebsjahre 1891/92 | 59 789 | 11 495 | 1108 | 2 948 244 | 2 134 427 |
| Dagegen in 1890/91 | 57 766 | 12 366 | 1179 | 2 969 149 | 1 923 441 |
| 1889/90 | 49 180 | 11 731 | 1214 | 3 144 801 | 1 977 032 |
| 1888/89 | 65 652 | 9 992 | 1257 | 2 727 061 | 1 990 257 |
| 1887/88 | 48 415 | 11 652 | 1270 | 3 058 025 | 1 935 537 |

**Es wurden an Branntwein erzeugt (Hektoliter 100proc.):**

| Verwaltungsbezirke | 1887/88 | 1888/89 | 1889/90 | 1890/91 | 1891/92 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ostpreussen | 127 195 | 86 497 | 121 871 | 121 092 | 97 690 |
| Westpreussen | 237 204 | 147 879 | 225 650 | 188 036 | 165 576 |
| Brandenburg | 471 364 | 424 146 | 516 287 | 447 624 | 447 156 |
| Pommern | 312 157 | 214 928 | 328 156 | 273 346 | 266 086 |
| Posen | 449 426 | 410 099 | 482 330 | 418 036 | 366 498 |
| Schlesien | 503 926 | 442 001 | 433 966 | 423 446 | 431 739 |
| Sachsen mit Enklaven | 191 021 | 163 062 | 176 492 | 192 392 | 237 895 |
| Schleswig-Holstein | 36 769 | 80 644 | 77 739 | 66 794 | 66 782 |
| Hannover | 97 595 | 98 168 | 100 280 | 116 529 | 106 761 |
| Westfalen | 75 233 | 75 741 | 83 577 | 84 479 | 83 011 |
| Hessen-Nassau | 18 710 | 16 247 | 16 674 | 15 765 | 15 540 |
| Rheinland | 58 583 | 63 069 | 59 195 | 59 079 | 55 755 |
| Hohenzollern | 218 | 250 | 184 | 232 | 213 |
| Preussen | 2 579 401 | 2 222 731 | 2 622 401 | 2 406 850 | 2 340 702 |
| Bayern | 127 558 | 131 102 | 138 921 | 157 611 | 170 585 |
| Königreich Sachsen | 155 737 | 152 922 | 153 502 | 141 519 | 147 320 |
| Württemberg | 11 047 | 20 473 | 18 909 | 22 663 | 25 858 |
| Baden | 36 484 | 46 056 | 44 375 | 48 525 | 54 847 |
| Grossherz. Hessen | 12 151 | 11 114 | 13 349 | 13 771 | 16 847 |
| Mecklenburg | 46 825 | 32 610 | 41 796 | 35 661 | 31 831 |
| Thüringen | 8 473 | 7 038 | 7 012 | 5 675 | 6 861 |
| Oldenburg | 6 363 | 6 065 | 5 726 | 5 476 | 5 911 |
| Braunschweig | 26 201 | 16 780 | 18 894 | 33 518 | 37 600 |
| Anhalt | 39 270 | 33 321 | 39 536 | 53 430 | 63 686 |
| Lübeck | 1 237 | 1 302 | 1 311 | 1 207 | 1 088 |
| Bremen | . | 2 741 | 2 655 | 2 351 | 2 170 |
| Hamburg | . | 29 182 | 27 543 | 31 083 | 30 993 |
| Elsass-Lothringen | 7 278 | 13 624 | 8 871 | 9 809 | 11 945 |
| Ueberhaupt | 3 058 025 | 2 727 061 | 3 144 801 | 2 969 149 | 2 948 244 |

An Materialien wurden im deutschen Branntweinsteuergebiet während des Betriebsjahres 1891/92 im Vergleich zu dem letzten Vorjahre verarbeitet:

| | 1891/92 | | 1890/91 | |
|---|---|---|---|---|
| Kartoffeln | 13 346 016 | Hektokilogrm. | 16 858 672 | Hektokilogrm. |
| Getreide | 4 904 200 | „ | 3 493 465 | „ |
| Andere mehlige Stoffe | 6 297 | „ | 7 020 | „ |
| Melasse | 949 236 | „ | 734 644 | „ |
| Rüben | 4 461 | „ | 766 | „ |
| Weintreber | 168 229 | Hektoliter | 367 016 | Hektoliter |
| Kernobst | 89 434 | „ | 86 890 | „ |
| Beerenfrüchte | 11 479 | „ | 12 897 | „ |
| Brauereiabfälle | 208 875 | „ | 155 491 | „ |
| Hefenbrühe | 44 096 | „ | 81 773 | „ |
| Gepresste Weinhefe | 8 595 | „ | 10 436 | „ |
| Wurzeln | 1 254 | „ | 1 477 | „ |
| Traubenwein | 11 301 | „ | 8 965 | „ |
| Obstwein | 606 | „ | 116 | „ |
| Flüssige Weinhefe | 18 211 | „ | 29 362 | „ |
| Steinobst | 306 031 | „ | 131 310 | „ |
| Sonstige Materialien | 54 762 | „ [1] | 36 031 | „ |
| | 886 | Hektokilogrm. | 1 554 | Hektokilogrm. |

1) Darunter 11 869 Hektoliter Gemische von Kernobst und Weintrebern.

Die Branntweinerzeugung in den **Melassebrennereien** betrug

| | | |
|---|---|---|
| im Betriebsjahre 1887/88 | 75 002 | Hektoliter, |
| " " 1888/89 | 77 010 | " |
| " " 1889/90 | 84 155 | " |
| " " 1890/91 | 201 235 | " |
| " " 1891/92 | 260 248 | " |

## Der innerhalb des deutschen Branntweinsteuergebiets im Betriebsjahre 1891/92 zu gewerblichen Zwecken steuerfrei abgegebene Branntwein.

Innerhalb des deutschen Branntweinsteuergebiets sind im Betriebsjahre 1891/92 zu **gewerblichen Zwecken** einschliesslich der **Essigbereitung**, zu Heil-, zu wissenschaftlichen oder zu Putz-, Heizungs-, Koch- oder Beleuchtungszwecken im Ganzen 551 300 Hektoliter reinen Alkohols steuerfrei abgelassen worden, 32 196 Hektoliter oder über 6 Proc. mehr als im Jahre zuvor. Von den im Betriebsjahre 1891/92 überhaupt steuerfrei abgegebenen Mengen wurden im Vergleich zum Jahre zuvor denaturirt (Hektoliter 100proc.) mit:

| | 1891/92 | 1890/91 |
|---|---|---|
| dem allgemeinen Denaturirungsmittel . . | 274 881 | 243 725 |
| 5 Proc. Holzgeist . . . . . . . . . | 13 321 | 13 920 |
| ½ Proc. Pyridinbasen . . . . . . . | 1 250 | 1 100 |
| Essig und Wasser bezw. Wein, Bier, Hefenwasser . . . . . . . . . . . . . | 134 957 | 138 884 |
| Terpentinöl . . . . . . . . . . . . | 38 486 | 35 673 |
| Thieröl . . . . . . . . . . . . . | 41 701 | 41 975 |
| Schwefeläther . . . . . . . . . . . | 2 695 | 1 866 |
| Schellacklösung . . . . . . . . . . | 899 | 1 252 |
| anderen Substanzen . . . . . . . . . | 2 005 | 2 465 |

Ausserdem wurden ohne Denaturirung steuerfrei abgelassen (Hektoliter 100proc.):

| | 1891/92 | 1890/91 |
|---|---|---|
| zu wissenschaftlichen Zwecken . . . . | 1 811 | 1 375 |
| zu Heilzwecken . . . . . . . . . . . | 14 503 | 12 938 |
| zur Seifen- und Parfümeriefabrikation . . | 8 887 | 7 593 |
| zu anderen Zwecken . . . . . . . . . | 15 904 | 16 338 |

Die **Branntweinerzeugniss in Bayern** betrug im Betriebsjahr

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1887/88 | auf | 127 558 | Hektol. 100proc. |
| 1888/89 | " | 131 102 | " |
| 1889/90 | " | 138 921 | " |
| 1890/91 | " | 157 611 | " |
| 1891/92 | " | 170 585 | " |

Was die verschiedenen Arten der im Betriebsjahre 1891/92 in Thätigkeit gewesenen Brennereien anbetrifft, so betrug deren Branntweinerzeugung, wie nachstehend angegeben:

| | Zahl der Brennereien | Branntweinerzeugung Hektoliter 100proc. |
|---|---|---|
| Kartoffelbrennereien . . . . . . . . . . . . | 818 | 103 287 |
| dagegen in 1890/91 . . . . . . . . . . | 959 | 111 042 |
| Getreidebrennereien ohne Hefenfabrikation . . . . . | 675 | 32 561 |
| dagegen in 1890/91 . . . . . . . . . . | 695 | 12 089 |
| Getreidebrennereien in Verbindung mit Hefenfabrikation | 11 | 29 388 |
| dagegen in 1890/91 . . . . . . . . . . | 11 | 30 031 |
| Materialbrennereien . . . . . . . . . . . . | 5610 | 170 585 |
| dagegen in 1890/91 . . . . . . . . . . | 5261 | 157 611 |

An Materialien wurden in Bayern zur Branntweinbereitung verwendet:

| | 1891/92 | | 1890/91 | |
|---|---|---|---|---|
| Kartoffeln . . . | 595 394 | Hektokilogrm. | 654 612 | Hektokilogrm. |
| Getreide . . . . | 389 181 | " | 314 734 | " |
| Weintreber . . . | 12 275 | Hektol. | 42 597 | Hektol. |
| Kernobst . . . . | 16 312 | " | 12 082 | " |
| Beerenfrüchte . . | 483 | " | 272 | " |
| Brauereiabfälle . . | 83 914 | " | 73 709 | " |
| Hefenbrühe . . . | 5 691 | " | 7 434 | " |
| gepresste Weinhefe | 1 037 | " | 1 109 | " |
| Wurzeln . . . . | 789 | " | 892 | " |
| Traubenwein . . . | 1 371 | " | 242 | " |
| Obstwein . . . . | 12 | " | — | " |
| flüssige Weinhefe . | 497 | " | 921 | " |
| Steinobst . . . . | 20 569 | " | 7 900 | " |
| sonstige Materialien | 2 045 | " | 1 608 | " |

Das Königreich Sachsen lieferte im Betriebsjahre

| | | |
|---|---|---|
| 1890/91 | 141 519 | Hektol. Alkohol |
| 1889/90 | 155 737 | " |
| 1888/89 | 152 922 | " |
| 1887/88 | 153 502 | " |

Verarbeitet wurden:

| | 1890/91 | | 1889/90 | |
|---|---|---|---|---|
| Kartoffeln . . . . . . | 1 133 699 | Hektokilogrm. | 1 180 696 | Hektokilogrm. |
| Getreide . . . . . . . | 140 456 | " | 118 920 | " |
| Rüben . . . . . . . . | 412 | " | — | " |
| Kernobst . . . . . . . | — | Hektol. | 21 | Hektol. |
| Beerenfrüchte . . . . | 188 | " | 4 | " |
| Brauereiabfälle . . . . | 3 888 | " | 3 330 | " |
| Hefenbrühe . . . . . | 10 | " | 10 | " |
| gepresste Weinhefe . . | 3 | " | — | " |
| Traubenwein . . . . . | 2 083 | " | 1 228 | " |
| Flüssige Weinhefe . . . | 274 | " | 179 | " |
| Steinobst . . . . . . | 151 | " | 1 | " |
| nicht besonders aufgeführte Materialien . . | 22 | " | 32 | " |

Dänemark. Nach der offiziellen dänischen Statistik wurden in Dänemark an Branntwein erzeugt in den Jahren:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1887 | von | 129 | Brennereien | 32 271 247 | Pott (à 0,97 Liter) |
| 1888 | " | 119 | " | 31 352 928 | " |
| 1889 | " | 115 | " | 30 486 648 | " |
| 1890 | " | 113 | " | 30 784 571 | " |
| 1891 | " | 97 | " | 32 947 651 | " |

Schweiz. Die inländische Erzeugung an Rohspiritus, Moyen und Mauvais goût (f. techn. Zwecke) seit Einführung des Monopols betrug Hektokilogrm.:

| Geschäftsjahr | Rohspiritus | Moyen und Mauvais goût | zusammen |
|---|---|---|---|
| 1887/88 . . | 25 119,35 | 136,79 | 25 256,14 |
| 1889 . . . | 19 132,77 | 17,95 | 19 150,72 |
| 1890 . . . | 21 349,88 | — | 21 349,88 |
| 1891 . . . | 19 279,98 | 47,39 | 19 327,37 |
| 1892 . . . | 22 689,13 | 83,95 | 22 773,08 |

Die Alkoholerzeugung Italiens betrug Hektoliter:

| | aus stärkehaltigen Rohstoffen | aus Nebenprodukten | insgesammt |
|---|---|---|---|
| 1889/90 | 106 017,11 | 43 625,50 | 149 642,61 |
| 1890/91 | 139 866,49 | 59 620,96 | 199 487,45 |
| 1891/92 | 94 966,20 | 130 602,52 | 225 568,72 |

Norwegen. In dem vom 1. Juli 1891 bis zum 30. Juni 1892 gehenden Brennereijahre waren in Norwegen 23 Brennereien im Betriebe, welche zusammen 3 128 403 Liter 100proc. Spiritus erzeugt haben.

Grossbritannien. Die Branntweinerzeugung betrug

| | 1892/93 Probe-Gall. | 1891/92 Probe-Gall. |
|---|---|---|
| in England mit Wales . | 10 691 576 | 11 543 435 |
| „ Schottland . . . . | 20 107 077 | 20 287 115 |
| „ Irland . . . . . . | 13 615 668 | 14 408 221 |
| überhaupt | 44 414 321 | 46 238 771 |

Auf Liter zu 100 Proc. berechnet (1 Probe-Gallon = 2,61 Liter zu 100 Proc.), betrug die Branntweinerzeugung

| | 1892/93 | 1891/92 |
|---|---|---|
| in England mit Wales . | 27 905 013 | 30 128 365 |
| „ Schottland . . . . | 52 479 471 | 52 949 370 |
| „ Irland . . . . . . | 35 536 894 | 37 605 457 |
| überhaupt | 115 921 378 | 120 683 192 |

An Materialien wurden von diesen Brennereien im Betriebsjahre 1891/92 insgesammt hauptsächlich (schätzungsweise) zur Branntweinerzeugung verwendet:

| | | |
|---|---|---|
| 980 427 | Quarters (à 291 Liter) | Malz |
| 1 116 448 | „ | ungemälztes Getreide |
| 434 695 | Cwt. (à 50,8 Kilogrm.) | Melasse |
| 26 222 | „ | Reis |
| 23 102 | „ | Zucker |
| 162 888 | „ | Dari. |

Frankreichs Spiritusbrennereien verarbeiteten i. J. 1892 an Getreide Hektokilogrm. oder Doppelcentner:

| | 1892 | 1891 | 1890 |
|---|---|---|---|
| Gerste . . . . . | 214 947 | 169 880 | 219 571 |
| Roggen . . . . . | 317 217 | 343 600 | 389 516 |
| Hafer . . . . . . | 5 269 | 250 | 209 |
| Mais . . . . . . | 678 410 | 786 090 | 1 479 707 |
| sonstiges Getreide | 75 147 | 34 110 | 17 221 |
| | 1 290 990 | 1 333 930 | 2 106 224 |

Im Betriebsjahre 1892/93 (vom 1. October 1892 bis 30. September 1893) sind in Frankreich im Vergleiche zum Jahre zuvor an Alkohol erzeugt worden:

a) von gewerbsmässigen Brennern:

| | 1892/93 Hektol. | 1891/92 Hektol. |
|---|---|---|
| aus Wein | 43 405 | 51 821 |
| „ Obstwein | 1 774 | 1 072 |
| „ Trebern | 11 973 | 9 532 |
| „ mehligen Stoffen | 436 848 | 359 899 |
| „ Rüben | 756 826 | 917 858 |
| „ Melasse | 936 440 | 872 611 |
| „ anderen Stoffen | 11 571 | 6 188 |
| zusammen | 2 198 837 | 2 218 981 |
| b) von Eigenbrennern (bouilleurs de cru) — nach Schätzung: | | |
| aus Wein | 14 227 | 13 933 |
| „ Obstwein | 20 087 | 10 698 |
| „ Trebern | 45 968 | 39 182 |
| zusammen | 80 282 | 63 813 |
| | 2 279 119 | 2 282 794 |

Es wurden erzeugt in den Betriebsjahren:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1883/84 | 1 972 766 | Hektol. | 1888/89 | 2 189 314 | Hektol. |
| 1884/85 | 1 893 721 | „ | 1889/90 | 2 304 008 | „ |
| 1885/86 | 1 902 684 | „ | 1890/91 | 2 144 328 | „ |
| 1886/87 | 2 068 575 | „ | 1891/92 | 2 282 794 | „ |
| 1887/88 | 2 069 419 | „ | 1892/93 | 2 279 119 | „ |

Im Rechnungsjahre 1891/92 haben die rumänischen Brennereien an Materialien zur Branntweinerzeugung folgende Mengen verarbeitet:

| | | |
|---|---|---|
| 50 698 989 | Kilogrm. | Mais |
| 311 908 | „ | Getreide |
| 5 490 650 | „ | Kartoffeln |
| 448 790 | „ | Melasse |
| 11 082 619 | „ | Gersten- und Hafer-Malz |
| 1 983 172 | „ | Roggen-Malz. |

40 Brennereien gewannen aus diesen Materialien insgesammt 201 996 435 Dekalitergrade Branntwein, d. h. also 201 996 Hektoliter zu 100 Proc.

Russlands Branntweinbrennerei lieferte

| | Zahl der Fabriken | Verbrauchtes Material: Getreide | Kartoffeln | Melasse | Produktion Wedro wasserfreien Spiritus in 1000 Wedro |
|---|---|---|---|---|---|
| | | in Tausend Pud | | | |
| 1880/81 | 2 524 | 55 666 | 52 252 | 4 240 | 30 976 |
| 1885/86 | 2 331 | 44 805 | 80 793 | 4 960 | 31 420 |
| 1886/87 | 3 114 | 41 008 | 74 855 | 5 361 | 29 866 |
| 1887/88 | 2 139 | 48 811 | 86 611 | 5 841 | 35 356 |
| 1888/89 | 2 145 | 47 872 | 77 806 | 4 536 | 32 786 |
| 1889/90 | 2 082 | 39 181 | 92 618 | 4 877 | 31 450 |
| Durchschnitt | 2 425 | 49 124 | 74 192 | 4 690 | 32 398 |
| 1890/91 | 2 055 | 40 425 | 85 042 | 6 295 | 31 322 |

Bemerkenswerth ist, dass i. J. 1890/91 auch 6210 Hektokilogrm. Eicheln verbraucht wurden (1 Wedro = 12,3 Liter, 1 Pud = 16,38 Kilogrm.).

| | 1891 | 1892 |
|---|---|---|
| Branntwein-Einfuhr für den einheimischen Verbrauch . . | 16 429 | 16 309 |
| Branntweinerzeugung (schätzungsweise) . . . . . . . . | 588 135 | 587 822 |
| Branntwein-Ausfuhr . . . . . . . . . . . . . . | 10 202 | 9 798 |
| Branntweinverbrauch . . . . . . . . . . . . . . | 594 362 | 594 333 |

Durchschnittspreise für rohen Kartoffelspiritus pro 10 000 Liter-Proc. in einzelnen Monaten und im ganzen Jahre 1893 an den wichtigsten deutschen Handelsplätzen.

| Handelsplätze | Unversteuerter Spiritus mit 50 Mk. Verbrauchsabgabe | | | | | Unversteuerter Spiritus mit 70 Mk. Verbrauchsabgabe | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Januar Mk. | April Mk. | Juli Mk. | October Mk. | im ganzen Jahre Mk. | Januar Mk. | April Mk. | Juli Mk. | October Mk. | im ganzen Jahre Mk. |
| Berlin, guter, mindestens 80 Proc. . | 52,04 | 55,98 | — | 52,73 | 53,84 | 32,49 | 36,14 | 36,33 | 33,33 | 34,72 |
| Breslau, guter, mindestens 78 Proc. . | 49,13 | 53,16 | 55,43 | 52,30 | 52,52 | 29,73 | 33,46 | 35,43 | 32,54 | 32,79 |
| Danzig, mindestens 80 Proc. . . . | 49,25 | 54,22 | 56,17 | 52,59 | 53,11 | 29,63 | 33,83 | — | 32,27 | 32,77 |
| Halle a. S., dortiger, etwa 80 Proc. . . | 52,52 | 56,31 | — | 53,54 | 54,64 | 32,84 | 36,55 | 36,86 | 34,15 | 35,27 |
| Königsberg, klar, reinschmeckend, mindestens80Proc. | 49,75 | 54,50 | 57,00 | 54,00 | 53,65 | 30,50 | 34,50 | 36,00 | 34,00 | 33,42 |
| Leipzig, unvermischter, nicht unter 75 Proc. . . . | 51,48 | 55,32 | 55,47 | 52,42 | 53,93 | 31,96 | 35,74 | 36,06 | 32,86 | 34,31 |
| Mannheim . . . | 52,50 | 55,50 | 56,00 | 53,50 | 54,40 | 33,00 | 36,00 | 36,50 | 34,00 | 34,94 |
| München . . . . | 51,05 | 54,98 | — | 53,70 | 53,53 | 31,50 | 35,14 | 38,30 | 34,30 | 34,72 |
| Posen, mindestens 80 Proc. . . . | 49,26 | 52,99 | 54,35 | 51,34 | 52,06 | 29,76 | 33,39 | 34,65 | 31,75 | 32,48 |
| Stettin, inländischer, mindestens80Proc. | — | — | — | — | — | 30,82 | 34,86 | 35,63 | 32,71 | 33,54 |
| Hamburg . . . . | 22,50 | 22,88 | 24,00 | 22,13 | 22,98 | | | | | |

**Anmerkung. Die Preise verstehen sich für Hamburg für Spiritus mit Fass, für alle anderen Handelsplätze für Spiritus ohne Fass.**

## Milch, Butter, Käse.

Vorrichtung zum Sterilisiren von Milch von der Gesellschaft Calberla, Fitz & Cp. (D.R.P. Nr. 70 559 u. 70 560). Um den Kochgeschmack sterilisirter Milch zu beseitigen, sind in einem cylindrischen Behälter brausenartig durchlochte Luftzuführungsrohre angebracht, durch welche abgekühlte Sterilluft in die vorher sterilisirte Milch eingeblasen und auf's Innigste mit der Milch vermischt wird.

Zum Sterilisiren von Flüssigkeiten wird von G. Popp und H. Becker in Frankfurt (D. R. P. Nr. 69 824) Wasserdampf durch die zur Vermeidung der Condensation desselben auf die geeignete Temperatur erhitzten Flüssigkeiten geleitet, wobei durch seitliche Einführung des Dampfes in das Gefäss eine energische Bewegung der Flüssigkeiten verursacht und letztere vor localer Ueberhitzung geschützt werden. Eine etwaige theilweise Condensation des Dampfes wird dadurch wieder unschädlich gemacht, dass man unter Verringerung der Dampfströmung und Erhaltung der sonstigen Heizung ein Vacuum über die zu sterilisirende Flüssigkeit bringt.

Sterilisirvorrichtungen von R. Rempel (D. R. P. Nr. 66 898), — Th. Saggau (D. R. P. Nr. 66 847), — G. H. Neuhaus, J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann (D. R. P. Nr. 65 381 u. 66 107), — E. Hantke und Strassmann (D. R. P. Nr. 66 154), — J. Ausbüttel (D. R. P. Nr. 70 458), — Zweiböhmer (D. R. P. Nr. 70 143), — O. Frischeisen (D. R. P. Nr. 71 055).

Der Milchkocher der Blechwaarenfabrik Fraulautern (D. R. P. Nr. 69 974) hängt in einem Wasserbade.

Milchsterilisirung. K. Flaack[1]) beschreibt eine Anlage in Braunschweig und tadelt das Verfahren von Neuhaus und Oehlmann.

Milchsterilisirung im Grossbetriebe. Nach Hesse[2]) muss die Einwirkung des Dampfstromes auf die auf 100° erhitzte Milch $1^3/_4$ Stunden dauern.

Fettausscheidung aus sterilisirter Milch. Nach Renk[3]) scheidet sich aus sterilisirter Milch Fett aus; bei einem Versuch enthielt z. B. 1 Liter

| | Emulgirt | Ausgeschieden |
|---|---|---|
| Vor der Sterilisirung . . | 35,4 Grm. | 0,0 Grm. |
| 1 Tag nachher . . . . | 34,6 | 0,8 |
| 2 Tage nachher . . . . | 34,7 | 0,7 |
| 14 " " . . . . | 28,4 | 7,0 |
| 16 " " . . . . | 30,6 | 4,8 |
| 29 " " . . . . | 20,0 | 15,4 |

Milch als Nahrungsmittel bespricht Lüttig[4]) vom ärztlichen Standpunkt aus.

Kindermilch bespricht N. Auerbach[5]).

Milchcuren bei Kreislaufstörungen können nach M. J. Oertel[6]) leicht mehr schaden wie nützen.

1) Milchztg. 1893 S. 119.
2) Zeitschrift f. Hygiene 13 S. 42.
3) Archiv f. Hygiene 17 S. 312.
4) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 235.
5) Milchztg. 1893 S. 490 u. 507; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 551.
6) Archiv f. Hygiene 17 S. 84.

Phosphorsäure als gewöhnliche.

Schwankungen im Fettgehalt der Milch[2]. Melander hat von 6 Kühen die gemolkene erste Hälfte und die zweite Hälfte auf den Fettgehalt untersucht. Darnach war der Fettgehalt von der:

| Nr. der Kuh | zuerst gemolkene Milch | zuletzt gemolkene Milch |
|---|---|---|
| 1 | 0,90 Proc. | 10,00 Proc. |
| 2 | 0,85 „ | 6,80 „ |
| 3 | — | 8,80 „ |
| 4 | 0,55 „ | 10,00 „ |
| 5 | 0,80 „ | 9,00 „ |
| 6 | 0,70 „ | 8,60 „ |

Milchprüfer nach A. N. Nahm (D.R.P. Nr. 66955)[3].

Milchfettbestimmung mit dem Lactobutyrometer von Demichel. Nach L. Grafenberger[4] zeigen Einzelbestimmungen mit diesem Apparat oft weite Schwankungen, während die Mittelzahlen nur um 0,1 bis 0,2 Proc. von den nach Soxhlet erhaltenen abweichen.

Die Milchfettbestimmung von Weiss ist nach Lang[5] genau, aber umständlich.

Liebermann und Székely[6] empfehlen ein ähnliches Verfahren.

Milchuntersuchung. Hittcher[7] empfiehlt für Laboratorien, welche jährlich nicht mehr als 500 Milchuntersuchungen zu machen haben, das Soxhlet'sche Verfahren.

Lindström's Butyrometer bespricht Backhaus[8]. Die Handhabung des vom Bergedorfer Eisenwerk gelieferten Apparats erfordert in den meisten Einzelheiten mehr Aufmerksamkeit als der Laktokrit, in anderen ist sie auch wieder bequemer.

Milchuntersuchung. Die durch die Fleischmann'sche Formel bedingte Beziehung zwischen dem spec. Gew. und dem proc. Fettgehalt der Trockensubstanz bespricht J. Nisius[9] unter Beigabe bez. Tabellen.

Für Berechnung von stattgefundener Abrahmung und von Wasserzusatz zur Milch gibt E. Leuch[10] Formeln und Tabellen.

1) Annal. Inst. Pasteur 7 S. 2.
2) Milchztg. 1893 S. 23; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 213 u. 307.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *407.
4) Landw. Versuchsstat. 41 S. 43.
5) Pharm. Ztg. 1893 S. 219 u. 258.
6) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 168; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 551.
7) Milchztg. 1893 S. 339.
8) Milchztg. 1893 S. 86.
9) Milchztg. 1893 S. 272.
10) Milchztg. 1893 S. 172.

Zur Conservirung von Milchproben zur Fettbestimmung empfiehlt J. Neumann[1]) Zusatz von Ammonnitrat.

Seifige Milch. Dieser Milchfehler wird nach Versuchen von H. Weigmann und G. Zirn[2]) durch Bakterien bewirkt, welche durch die Streu eingeführt werden.

Marktmilch in Giessen untersuchte Uhl[3]); dieselbe enthielt 2,5 bis 5,8 Proc. Fett und bis 170 Millionen Keime in 1 Kubikcentim.

Bittere Milch. M. Bleisch[4]) fand als Ursache der bitteren Milch einen Bacillus. Die im Handel als keimfreie Dauermilch ausgebotene Milch entspricht der Bezeichnung nicht.

Bakteriologische Untersuchungen der Frauenmilch. Nach Versuchen von F. Honigmann[5]) enthält die Milch gesunder Wöchnerinnen meist Mikroorganismen (bis 9200 in 1 Kubikcentim.) und zwar vorzugsweise Staphylococcus pyogenes albus, dann Staphylococcus pyogenes aureus.

Milchschmutz. F. Dornblüth[6]) berichtet über die Verbreitung einer schweren Darmerkrankung durch die Milch. Er fordert strengste Reinlichkeit.

Für die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch schlägt H. D. Richmond[7]) vor, zum Aufsaugen der Milch Asbest zu nehmen. Er wägt ungefähr 3 Grm. Asbest in einem Platintiegel, glüht, fügt nun 5 Grm. Milch hinzu und trocknet bei Wasserbadtemperatur.

Reaction der Milch. Vaudin[8]) zieht aus seinen Versuchen verschiedene Schlüsse. Die Milch reagirt beim Austritt aus dem Euter sauer.

Ueber die Einwirkung einiger Enzyme auf Milchzucker hat H. D. Richmond[9]) Untersuchungen angestellt.

Beziehungen der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregährung. Nach H. Timpe[10]) ist der höchste Säuregehalt in der Milch bei mittlerer Temperatur schon nach etwa 50 Stunden erreicht.

Die Berechnung der Wirkung von Milchschleudern aus deren Abmessungen bespricht Giseler[11]).

Abgerahmte Milch empfiehlt J. C. Bell[12]) als Nährmittel.

---

1) Milchztg. 1893 S. 526.
2) Milchztg. 1893 S. 569.
3) Zeitschrift f. Hygiene 12 S. 475.
4) Zeitschrift f. Hygiene 13 S. 81.
5) Zeitschrift f. Hygiene 1893 S. 207; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 551.
6) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 35.
7) Analyst 1892 S. 225.
8) Rev. falsiva 15. März 1893.
9) Analyst 1892 S. 222; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 213.
10) Archiv f. Hygiene 18 S. 1; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 620.
11) Landw. Jahrb. 22 S. 569.
12) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 14.

Abgerahmte Milch will G. Dierking (D. R. P. Nr. 67 634) wieder mit Fettemulsion vermischen.

Milchschleuder von W. Meyn (D. R. P. Nr. 65 260), und Melotte (D. R. P. Nr. 65 380); Buttermaschine von A. Geiger (D. R. P. Nr. 65 456).

Herstellung keimfreier Butter nach G. Müller[1]) (D. R. P. Nr. 65 391).

Lecithingehalt der Butter ist nach E. Wrampelmeyer[2]) geeignet zur Unterscheidung echter Butter von Margarin, da Margarin kein Lecithin enthält.

Zur Butterprüfung empfiehlt C. E. Sohn[3]) die sog. Vicatsche Nadel; desgl. R. Brullé[4]).

Butterprüfung. Nach A. Houzeau[5]) ist Margarine viel weniger löslich in Alkolhol als Butter.

Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe untersuchte A. Mayer[6]).

Butterrefractometer beschreibt J. H. Annacker[7]).

Butteruntersuchung. H. D. Richmond[8]) bestreitet die Angabe von Johnstone, dass der unlösliche Antheil der flüchtigen Fettsäuren der Butter aus 18,6 Proc. Pseudooleïnsäure und 81,4 Proc. Myristinsäure bestehe.

Baryumhydrat in der Butteranalyse. E. Laves[9]) hält von der Barytzahl nicht Sonderliches.

Butteruntersuchung bespricht ausführlich E. Spaeth[10]).

Butterverfälschung nach A. Könyöki[11]), F. Soxhlet[12]).

Herstellung von Käse von H. Ohl (D. R. P. Nr. 66 853). — Maschine zum Mischen, Kneten und Formen von Käse (D. R. P. Nr. 69 905).

Reifungsvorgänge beim Käse untersuchte eingehend L. Adametz[13]). Der unter normalen Verhältnissen in der Käsemasse eintretende Process der Lochbildung ist begründet in der Zersetzung eines Theiles des ursprüglich in jeder frischer Käsemasse vorhandenen Milchzuckers, im Verlaufe welcher es zur Bildung von vorwiegend aus Kohlen-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 212.
2) Landw. Versuchsstat. 42 S. 437.
3) Analyst 1893 S. 218.
4) Compt. rend. 116 S. 1255.
5) Compt. rend. 116 S. 952.
6) Landw. Versuchsstat. 41 S. 15; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 213.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 252.
8) Chemic. News 66 S. 235.
9) Archiv der Pharm. 231 S. 356.
10) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 513.
11) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 53.
12) Milchztg. 1893 S. 352.
13) Milchztg. 1893 S. 188 u. 354; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 307.

säure bestehenden Gasen kommt, und er wird dadurch ausgelöst, dass Mikroben, theils aus der Sprosspilzreihe (gewöhnliche und milchzuckervergährende Torula- und Hefearten), theils aus der Spaltpilzgruppe (Milchsäurefermente und minder virulenten Gährungserregern angehörende Bakterien) den Milchzucker entweder einer den Charakter einer gewöhnlichen Oxydation, oder aber einer alkoholischen oder Milchsäuregährung tragenden Zersetzung unterwerfen. — Käsereifung nach F. Baumann[1]); — Käsepilze beschreibt Marpmann[2]).

Emmenthaler Käse. Versuche von E. v. Freudenreich[3]) ergaben, dass die Reifungsvorgänge im Emmenthaler Käse in der ganzen Käsemasse zugleich fortschreiten.

Käseanalysen gibt A. Stift[4]). — Kunstkäse bespricht H. Schrott[5]).

## Fleisch und Fleischwaaren.

Vorrichtung zum Schwefeln von Fleisch nach Falcimagne & Cp. (D. R. P. Nr. 66418).

Veränderung des Fleisches beim Kochen und Dünsten. Nach Versuchen von F. Nothwang[6]) verliert frisches Fleisch beim Kochen oder Dünsten 50 bis 60 Proc. seines Extractgehaltes und etwa 35 Proc. seines Phosphorsäuregehaltes. Pökelfleisch verliert beim Kochen erhebliche Mengen von Extract und Phosphorsäure. 100 Grm. frisches Fleisch geben 70 bis 78 Grm. Pökelfleisch bez. 50 bis 52 Grm. gekochtes Fleisch.

Frischhalten von Fischen. Nach W. Schönau (D. R. P. Nr. 69710) werden frische Fische, frisches Fischfleisch, getrocknete Fische oder Fischmehl mit Steckrübenmasse oder einem verwandten Stoff in Schichten auf Horden bez. feingemaschten Platten abgedämpft, hierauf die Dämpfmasse nochmals mit Steckrübenmaterial oder einem ähnlichen Stoff vermischt und, nach Formen in passende Stücke, gebacken bez. gedörrt.

Pökelfleisch. Nach Versuchen von F. Nothwang[7]) sind die mit Salzen behandelten Fleischwaaren nicht immer salpeterhaltig, sondern zuweilen nur kochsalzhaltig. Bei Pökelversuchen mit einer Lake (I), welche 8,6 Proc. Kochsalz und 0,2 Proc. Salpeter enthielt, und einer solchen (II) mit 19,3 Proc. Kochsalz und 0,6 Proc. Salpeter enthielten 100 Grm. Fleisch:

---

1) Landw. Versuchsstat. 42 S. 181; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 552.
2) Pharm. Centralh. 1893 S. 76.
3) Landw. Jahrb. d. Schweiz 1892.
4) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 454.
5) Milchztg. 1893 S. 287; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 552.
6) Archiv f. Hygiene 18 S. 80.
7) Archiv f. Hygiene 16 S. 122.

| Einpökelns | $KNO_3$ Grm. | NaCl Grm. | $KNO_3$ Grm. | NaCl Grm. |
|---|---|---|---|---|
| 8 Tage | 0,105 | 2,99 | 0,039 | 6,07 |
| 14 „ | 0,084 | 3.99 | 0,176 | 6,98 |
| 21 „ | 0,076 | 4,79 | 0,220 | 8,12 |
| 28 „ | 0,049 | 5,22 | 0,220 | 8,66 |

Mit einem Gemisch aus Salz und 2 Proc. Salpeter bestreut:

| Zeit des Einpökelns | Gehalt an $KNO_3$ | NaCl |
|---|---|---|
| 8 Tage | 0,257 | 8,41 |
| 14 „ | 0,113 | 9,05 |
| 21 „ | 0,272 | 9,30 |
| 28 „ | 0,297 | 10,26 |

Das Eindringen von Kochsalz ist also wesenlich abhängig von der Concentration. Der Verlust des Fleisches durch Einpökeln an Eiweiss und Phosphorsäure betrug:

| Zeit | In trocknem Salz und Salpeter Verlust an Eiweiss | Verlust an $P_2O_5$ | In Lake Verlust an Eiweiss | Verlust an $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|
| 8 Tage | 0,99 Proc. | 31,7 | 1,53 | 35,5 |
| 14 „ | 1,43 „ | 27,0 | 1,86 | 44,9 |
| 21 „ | 1,32 „ | 31,2 | 2,08 | 48,5 |
| 28 „ | 1,23 „ | 32,8 | 2,14 | 50,1 |

Demnach ist der Verlust beim Einpökeln in Lake grösser als im trockenen Salz. Da ferner bis 39 Proc. der stickstoffhaltigen Extractivstoffe verloren gehen, so ist Pökelfleisch ein minderwerthiges Nahrungsmittel.

Für amerikanisches Corned-Beef wird nicht selten das Fleisch kranker Pferde verarbeitet. A. Hasterlik[1]) empfiehlt als Erkennungsmittel von Pferdefleisch die Bestimmung der Jodzahl des Fettes. Das aus gekochtem oder geräuchertem Pferdefleisch mit Petroläther ausgezogene Fett gab als Jodzahl 80 bis 85, während das Fett aus Rindfleisch nur 50 bis 58 gab. Die Anwesenheit von Pferdefleisch in Fleischconserven gilt als erwiesen, wenn die Jodzahl des Fettes die Zahl 80 erreicht oder überschreitet. Das Loth verschiedener Corned-Beef-Büchsen enthielt 42 bis 50 Proc. Blei, entsprach also nicht den Anforderungen des Gesetzes vom 25. Juni 1887.

Conservirungssalz Wienit besteht für frisches Fleisch aus Salicylsäure, Borsäure und Borax und für geräuchertes Fleisch aus Borsäure, Kochsalz und Salpeter[2]).

Fleischconservirungsmittel untersuchte E. Polenske[3]):

Geruchlose Meat Preserveflüssigkeit von E. Dresel-Berlin. Eine mit dieser Flüssigkeit gefüllte Rothweinflasche kostet 0,60 Mark. Gebrauchsanweisung „für frisch geschlachtete Thiere und zerlegtes Fleisch wird $^1/_2$ Flasche

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 440.
2) Wiener med. Rundschau 1893 S. 428.
3) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 Heft 3.

Meat Preserve mit einem Eimer Wasser gemischt und mit dieser Flüssigkeit das Fleisch abgewaschen, oder das letztere wird in Tücher eingeschlagen, welche mit der erwähnten Flüssigkeit getränkt sind u.s.w." 1 Liter der Flüssigkeit enthält in wässriger Lösung:

| | | |
|---|---|---|
| 22,00 Proc. | Natriumchlorid, | |
| 0,15 „ | Vanillin, | |
| 73,50 „ | Natriumsulfat, auf wasserfreie Salze berechnet, | |
| 171,00 „ | Natriumsulfit, | ein Gemisch von Natriumsulfit |
| 34,50 „ | schweflige Säure | und Natriumbisulfit. |
| 3,00 „ | Eisenchlorid. | |

Meat Preservepulver, von demselben: Eine 1 Kilogrm. des Präparates enthaltende Flasche kostet 1,25 Mark. Das fest zusammengeballte Pulver besteht aus sehr stark zersetztem Natriumbisulfit; dasselbe enthielt 77 Proc. Natriumsulfat. Ein Esslöffel voll des Pulvers soll, in einem Eimer Wasser gelöst, wie die vorhergehende Flüssigkeit Verwendung finden.

Konservirungs-(Pökel-)salz, von demselben: Ein Zeugbeutel 2,5 Kilogrm. Salz enthaltend, kostet 2,50 Mark. „Zur Anwendung mische man 1 Kilogrm. Konservirungssalz mit 4 Kilogrm. Kochsalz. Salpeterzusatz ist nicht erforderlich." Das in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche, weisse Salz enthielt:

80 Proc. Natriumchlorid,
8 „ krystallisirtes Boraxpulver,
12 „ Kaliumnitrat.

Chromosot von demselben, ist ein Gemisch von Natriumsulfat und Sulfit.

Neuestes Fleischpreservepulver, von H. Schramm & Co., Berlin. Eine 1 Kilogrm. des Präparates enthaltende Flasche kostet 1,25 Mark. Dieses Pulver ist als ein stark zersetztes Natriumbisulfit anzusehen. Dasselbe enthielt:

43 Proc. Natriumsulfat,
57 „ Natriumbisulfit.

Preservesalz, mit welchem die der Pökellake entnommenen amerikanischen Schinken bestreut und verpackt werden. Das von den Schinken abgeschabte und von geringen Mengen Fett befreite Salz bestand aus:

83,8 Proc. krystallisirtem Boraxpulver,
3,2 „ Natriumchlorid,
13,0 „ Feuchtigkeit.
Spuren Salpeter.

Giftig wirkendes Corned-Beef enthielt nach T. K. Lewis[1] Ptomain.

Sardinen in schlechtverzinnten Büchsen aufbewahrt enthielten nach A. B. Griffiths[2]) ein Ptomain, Sardinin genannt, welches stark giftig wirkt.

Schweinefettuntersuchung bespricht ausführlich E. Spaeth[3]).

Schweinefettuntersuchung. Nach C. A. Neufeld[4]) kann für die Beurtheilung des Fettes unserer einheimischen Schweine die untere Grenze der Hübel'schen Jodzahl auf 46 gesetzt werden, und als höchste Zahl für das im Handel befindliche sog. Metzgerfett auf 61.

1) Chemic. News 67 S. 52.
2) Chemic. News 68 S. 45.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 133.
4) Archiv f. Hygiene 17 S. 452.

Schweinefettes mit Rindsfett nachweisen.

Zur Analyse des Schweineschmalzes empfehlen C. Amthor und J. Zink[1]) die Bestimmung der Jodzahl nach dem ursprünglichen Hübl'schen Verfahren.

Zur Prüfung von Schweinefett und Olivenöl löst F. Gantter[2]) 1 Grm. der wasserfreien Probe in 10 Kubikcentim. Petroleumäther, lässt 1 Tropfen Schwefelsäure zufliessen und schüttelt sofort um. Schweinefett wird gelb, Olivenöl schwach dunkel, Baumwollsamenöl aber braun bis schwarz.

## Kaffee, Thee, Cacao, Gewürze.

Vorrichtungen zum Rösten von Kaffee von D. Grove und B. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 67573), — E. Offermann (D. R. P. Nr. 69254), — Emmericher Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 68280) und L. Dahlmann (D. R. P. Nr. 69536).

Caramelbestimmung in mit Zucker gebranntem Kaffee beschreiben J. Stern und A. Prager[3]).

Kaffee- und Theeaufguss verlangsamen nach Schultz-Schultzenstein[4]) die Verdauung.

Kaffeesurrogate aus Getreide und Malz. Nach F. Kathreiner's Nachfolger (D. R. P. Nr. 65300) geschieht die Herstellung in der Weise, dass man aus ungeröstetem Kaffee oder den Abfällen, welche bei der Aufbereitung der Kaffeebohnen erhalten werden, durch heisse Extraction einen wässerigen Extract von rohen ungerösteten Kaffeebestandtheilen bereitet und damit das noch ungeröstete Getreide oder Malz tränkt, worauf ein Rösten desselben in bekannter Weise erfolgt.

Zur Herstellung von Kaffee-Surrogat werden nach G. Thon (D. R. P. Nr. 69868) etwa 10 Kilogrm. Gerste mit 0,1 Kilogrm. einer alkoholischen Ammoniaklösung gemischt und nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron geröstet. Das Röstprodukt wird hierauf mit entsprechenden Mengen von Zuckercouleur, gerbstoffhaltigem Wein und gemahlenen Eicheln versetzt und gemahlen.

Entölen von Cacao. Nach A. Vogelsang und G. Tischer (D. R. P. Nr. 65466) wird Cacao entölt und gleichzeitig nachgeröstet, indem man in einer Schleudertrommel stark erhitzte Luft durch ihn durchsaugt.

Löslichmachen von Cacao. Nach C. Stähle (D. R. P. Nr. 66606) werden die enthülsten und von Schale und Staub gereinigten rohen Cacaobohnen zum Zweck der Aufschliessung vor dem Rösten der

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1892 S. 534.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 303.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 335.
4) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1893 S. 131.

Einwirkung eines Dampfbades von unter 100° unterworfen, das mit mehr oder weniger Ammoniakgas geschwängert ist.

Coffëin und Theobromin enthaltende Nahrungs- und Genussmittel. A. Hilger[1]) zeigt, dass die Cacaosamen und Colanüsse stickstoffhaltige Glykoside enthalten, welche durch verdünnte Säuren und diastatische Fermente gespalten werden in Dextrose, Coffëin bez. Theobromin und stickstofffreie, den Gerbstoffen zugehörige Verbindungen, Colaroth und Cacaoroth. Die bisherige Bestimmung von Theobromin und Coffëin erscheint daher nicht zuverlässig, da hierbei zunächst die Glykoside vollkommen gespalten werden müssen.

Zur quantitativen Bestimmung des Theobromins in den Cacaobohnen empfiehlt P. Süss[2]) das Ausschüttelverfahren.

Reife Papricaschote enthält nach B. v. Bitto[3]):

| | Wasser | In der Trockensubstanz | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Asche | Aether-Extract | Stickstoff-freie Extract-stoffe | Rohfaser | Stickstoff |
| Ganze Frucht | 9,75 | 6,76 | 10,69 | 39,82 | 22,95 | 3,16 |
| Fruchtschale | 14,14 | 5,65 | 5,14 | 49,07 | 25,83 | 2,29 |
| Samen | 9,51 | 4,35 | 27,95 | 33,07 | 17,36 | 2,93 |
| Samenträger | 12,66 | 11,03 | 7,07 | 39,88 | 13,48 | 4,57 |

Zusammensetzung einiger Gewürze bestimmten Th. Arnst und F. Hart[4]).

Gehalt reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose (Holzfaser) und Stärke, sowie an wasserlöslichen Aschenbestandtheilen (Alkalien) und Phosphorsäure bespricht eingehend E. v. Raumer[5]).

## Sonstige Nahrungsmittel.

Zum Conserviren von Hülsenfrüchten werden dieselben nach G. Dupont-Dennis (D. R. P. Nr. 69 466) gedämpft.

Färben von Conserven u. dgl. Nach W. Reuss (D. R. P. Nr. 70 698) geschieht die Wiederherstellung der grünen Farbe von Conserven durch Reductionsmittel. Es können verwendet werden die löslichen Salze der Schwefligsäure und der Unterschwefligsäure, Schwefelalkalien, auch Schwefelammon, lösliche Schwefelcalciumverbindungen, Ferrocyankalium und die löslichen ungiftigen Salze der Ferrocyanwasser-

1) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 559.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 57; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 214.
3) Landw. Versuchsstat. 42 S. 369.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 136.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 453.

salze, soweit dieselben unschädlich sind. Bei Verwendung von Nickelsulfat ($NiSO_4 . 7H_2O$), welches sich hierzu am besten eignet, werden 0,250 Grm. des krystallisirten Salzes in wenig Wasser gelöst, mit 10 Kubikcentim. einer 2proc. Ammoniaklösung versetzt und diese Mischung zu so viel luftfreiem Wasser gegeben, dass 1 Kilogrm. Naturerbsen gerade davon bedeckt sind. Nach Zugabe der Erbsen wird aufgekocht, 5 bis 10 Minuten stehen gelassen, die Flüssigkeit entfernt, worauf die Erbsen nach dem Abwaschen und Ueberdecken mit ausgekochtem, heissem Wasser in luftdicht geschlossenen Gefässen sterilisirt werden.

Lässt man nach dem ferneren Patent Nr. 70 699 blaue Farbstoffe in geeigneter Weise von den Vegetabilien fixiren, so entsteht zunächst eine unnatürliche blaugrüne Färbung; erhitzt man dieselben dann bei oder über 100°, so wird das vorhandene Grün der Pflanzenstoffe in Gelb verwandelt und so die richtige Tönung des gewünschten Grün hervorgebracht. Am geeignetsten haben sich hierzu die künstlichen blauen Theerfarbstoffe, insbesondere das Methylenblau erwiesen. 1 Kilogrm. Erbsen wird mit Wasser überdeckt, 10 Kubikcentim. einer 2proc. Ammoniaklösung und 2 Kubikcentim. einer 3proc. Methylenblaulösung zugegeben, gut durchgemischt, das Gemisch eine Minute lang in wallendem Kochen erhalten, 4 Minuten stehen gelassen, die Erbsen, nach Entfernung der Flüssigkeit, mit frischem, heissem Wasser bedeckt und nochmals zum Aufwellen erhitzt. Alsdann werden die Erbsen von der Waschflüssigkeit getrennt und in luftdicht verschlossenen Gefässen durch Kochen sterilisirt.

Apparat zum Conserviren von Nahrungsmitteln mit Kohlensäure von L. Smith (D. R. P. Nr. 68407).

Nährsalz. Nach G. Weddell (D. R. P. Nr. 70844) werden Kleie oder Schalen von Cerealien, Knochen und andere Thierkörpertheile verascht, die Asche wird unter Zusatz von Phosphorsäure gelöst und die filtrirte Lösung durch eine Mischung von kohlensaurem Kalk und anderen, als Nährsalze geeigneten, Salzen neutralisirt, zur Trockene verdampft, pulverisirt und dem Kochsalz in einem geeigneten Verhältniss beigemengt. (Sonderbar.)

Zur Kontrole der Lebensmittel- und Gebrauchsgegenstände. R. Sendtner[1]) erinnert daran, dass die Gemüseconserven nicht selten erhebliche Mengen von Schwefligsäure enthalten und wünscht Erwägung der Zulässigkeit derselben.

Gemüseconserven enthalten nach F. Adam[2]) meist Zinn; 1 Kilogrm. grüne Büchsen-Erbsen enthielt bis 78 Milligrm., Spargel 163, Schnittbohnen 190 Milligrm. Zinn, daneben bis 106 Milligrm. Kupfer und oft auch Blei.

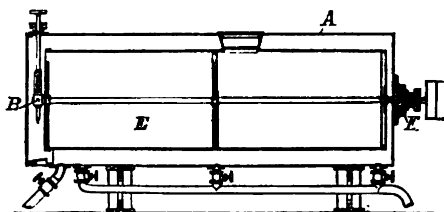
1) Archiv f. Hygiene 17 S. 429.
2) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 277.

Besonderes Verhalten der Weizen-, Roggen- und Gerstenhaare bespricht E. Hanausek[1]).

Behandlung von Mais. Nach H. Bates (D.R.P. Nr. 68 86…) wird das Maiskorn zunächst entschält und entkeimt, dann unter eine Wasserbrause geführt und bei gleichzeitiger Beförderung in der Längsrichtung eines Troges mittels eines fördernden Flügelwerks gerührt und gemischt, darauf in einer zweiten einer Wärmequelle ausgesetzten Fördervorrichtung zum Theil getrocknet und schliesslich zwischen Walzen plattgedrückt.

Nahrungsmittel aus Körnerfrüchten. Nach Sheppard's Corn Malting Comp. (D.R.P. Nr. 69 283) wird Mais, Reis, Weizen, Roggen od. dgl. nach vorhergegangener Reinigung und Befeuchtung mit überhitztem Dampf behufs Zerstörung der Keime unter beständigem Umschütteln durchdämpft und unmittelbar nach dem Dämpfen in feuchtem Zustande einem Mahlgange zugeführt, auf diesem heiss gemahlen und hierbei getrocknet. Die öligen Keim- und Schalentheile sollen hierbei kleieartig von dem vorzugsweise stärkehaltigen Nahrungsmittel abgetrennt werden. Zum Dämpfen wird eine Siebtrommel $E$ (Fig. 142) angewendet, die einerseits in einem Kugellager $F$, andererseits in einem von aussen auf und ab verstellbaren Lager $B$ innerhalb des geschlossenen Dämpfers $A$ gelagert ist. Die angegebene Lagerung dient dazu, die Trommel während des Betriebes um die wagerecht liegende und während des Entleerens um die geneigt liegende Achse zu drehen.

Fig. 142.




Mais und Maismehle. W. Bersch[2]) untersuchte die nach Sheppard's Verfahren hergestellten Maismehle. Darnach werden die Maiskörner etwas zerkleinert, angefeuchtet und mit gespannten Wasserdämpfen von 105 bis 110° gedämpft. Durch das Dämpfen wird die Stärke zum Verkleistern gebracht, gleichzeitig lösen sich jedoch auch die Schale, sowie der Keim des Kornes ab. Wird nun das auf diese Weise erhaltene Produkt rasch zwischen Mahlsteinen von schmaler Mahlfläche und hoher Umdrehungsgeschwindigkeit durchgeführt, so wird die Schale nebst dem Keim vollständig abgestossen und als „Kleie" gewonnen. Der Mehlkörper selbst wird ausgequetscht, und kommt in Form von beinahe weissen Nudeln, ähnlich zusammengedrehten Cigarrettenpapieren, aus der Mühle. Dank der durch die rasche Umdrehungsgeschwindigkeit der Steine erzeugten hohen Temperatur, kommen die genannten Nudeln mit

1) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 150.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1893 S. 839.

selben werden nun in einer gewöhnlichen Mahlvorrichtung vermahlen. Ein nach dem Sheppard'schen Verfahren gewonnenes weisses Maismehl, bereitet aus afrikanischem Mais, besitzt folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | 11,20 | Proc. |
| Eiweisssubstanz | 15,34 | " |
| Stickstoffsubstanz | 0,50 | " |
| Rohfett | 1,40 | " |
| Stärke | 60,17 | " |
| Dextrin, Gummi u. s. w. | 11,00 | " |
| Rohfaser | 0,20 | " |
| Reinasche | 0,19 | " |

Das Mehl besitzt geringen Fettgehalt, wenig Rohfaser und einen sehr hohen Gehalt an Eiweissstoffen; ausserdem hat es ein blendend weisses Aussehen. — Nach Bersch lässt sich das Mehl auch mit Roggenmehl verbacken.

Albuminoide des Maiskornes untersuchte Th. B. Osborne[1]) (vgl. J. 1892. 920).

Schimmelpilze auf Mais. Nach B. Gosio[2]) führt Penicillium glaucum auf Mais einen kleinen Theil der Stärke in phenolartige Verbindungen über, welche dem durch diesen Pilz sich zersetzenden Mais durch Aether entzogen werden. In gleicher Weise findet auch durch den Lebensprocess von Penicillium glaucum ein Uebergang der mannigfachsten Kohlenhydrate in aromatische Verbindungen statt. Solche Phenole scheinen die Gifte zu sein, welche als eine Ursache der besonders durch Genuss schlechten Maisbrotes hervorgerufenen Pellagra mitwirken können.

Verschimmeltes Brot untersuchte eingehend Th. Dietrich[3]). Mit Penicillium glaucum versetztes Brot hatte folgende Zusammensetzung:

| | a) im frischen: | b) im verschimmelten Zustande: |
|---|---|---|
| Eiweiss | 11,67 Proc. | 14,92 Proc. |
| Amidsubstanzen | 0,27 | 2,21 |
| Fett | 0,26 | 2,11 |
| Maltose | 1,54 | 0,50 |
| Dextrin | 8,02 | 11,86 |
| Stärke | 76,75 | 63,52 |
| Zellstoff | 0,05 | 2,47 |
| Mineralstoffe | 1,44 | 2,41 |

Bezogen auf 100 Trockensubstanz des ursprünglichen Brotes:

1) Americ. Chem. Journ. 14 S. 212.
2) Gazz. chim. 23 S. 136.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 619.

| | Ursprüngliches Brot | Brotrest und Schimmel | Abnahme | Zunahme |
|---|---|---|---|---|
| Eiweiss . . . . | 11,67 | 10,24 | 1,43 | — |
| Amidsubstanzen . | 0,27 | 1,52 | — | 1,25 |
| Fett . . . . . | 0,26 | 1,45 | — | 1.19 |
| Maltose . . . . | 1,54 | 0,34 | 1,20 | — |
| Dextrin . . . . | 8,02 | 8,15 | — | 0,11 |
| Stärke . . . . | 76,75 | 43,57 | 33,18 | — |
| Zellstoff . . . . | 0,05 | 1,70 | — | 1,65 |
| Mineralstoffe . . | 1,44 | 1,65 | — | 0,21 |
| Zusammen | 100,00 | 68,60 | 35,81 | 4,41 |

Untersuchung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen beim hygienischen Institut der Universität in Moskau bespricht F. Erismann[1]). Butter und Milch zeigen dieselbe Zusammensetzung wie in Deutschland. Roggenmehl enthielt gemahlenen Hafer und Unkrautsamen beigemischt. 19 Proben Roggenbrot enthielten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . | 49,2 | bis 45,16 | Proc. |
| Stickstoff . . | 2,60 | 2,13 | |
| Eiweissstoffe . | 16,19 | 13,31 | |
| Rohfaser . . . | 2,86 | 0,84 | |
| Fett . . . . | 1,26 | 0,69 | |
| Asche . . . | 2,93 | 1,81 | |
| Chlornatrium . | 0,21 | 0,04 | |

Russisches Hungerbrot untersuchte R. Rouma. Während der Hungersnoth in Russland (1891 bis 1892) wurde statt Roggenbrot zu verschiedenem Ersatz Zuflucht genommen. Fünf solcher Brote bestanden aus:

1. Brot ohne Mehl, bereitet aus Spreu von Roggen und Hafer nebst Buchweizen und sog. rothem Gras; 2. Brot ohne Mehl, aus Samen von Chenopodium viride; 3. Brot mit Roggenmehl, Chenopodiumsamen und Kartoffeln; 4. Brot mit Roggenmehl, Chenopodiumsamen und rothem Gras; 5. Brot, bestehend zu $^{3}/_{4}$ aus Chenopodiumsamen, $^{1}/_{8}$ Kartoffeln und $^{1}/_{8}$ Roggenmehl. Die proc. Zusammensetzung war:

| | Stickstoffhaltige Substanz | Fettsubstanz | Stärke, Dextrin, Zucker | Cellulose | Asche |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | 10,25 | 0,94 | 36,55 | 32,05 | 20,21 |
| „ 2 | 11,30 | 3,89 | 42.95 | 25,72 | 16,14 |
| „ 3 | 15,35 | 2,27 | 58,31 | 16,46 | 7,61 |
| „ 4 | 13,75 | 1,10 | 45.59 | 26,31 | 13.25 |
| „ 5 | 15,30 | 2,18 | 46,89 | 27,34 | 8,09 |
| gewöhnliches russisches Bauernbrot | 12,75 | 1,12 | 78.86 | 2,71 | 2.63 |

Ausnützung gemischter Kost. W. Prausnitz[2]) stellte Versuche mit zwei Männern an. Gibt man zu einer gemischten Kost, wie sie gewöhnlich genossen wird, verschiedene Brotarten, so ist die sog.

1) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 495.
2) Archiv f. Hygiene 17 S. 626.

„Ausnützung" der gesammten Nahrung eine ungleiche, von der Art des genossenen Brotes abhängige. Die beste „Ausnützung" findet man bei Weizenbrot, die schlechteste bei Roggenbrot, Brot aus gleichen Theilen Weizen- und Roggenmehl steht etwa in der Mitte. Die Ausnützung ist nicht nur von der Art des Getreides abhängig, sondern auch von dem Vermahlungsgrad; je feiner das Mehl, desto besser die Ausnützung. Der bei Genuss einer gemischten Kost gebildete Koth stammt grösstentheils von den Darmsäften her, aber nicht von unresorbirten Nahrungstheilen. Das Wort „Ausnützung" veranlasst eine falsche Vorstellung der thatsächlich vorhandenen Verhältnisse; es erscheint richtiger, „von mehr oder weniger kothbildenden" statt „von schlecht oder gut ausnützbaren" Nahrungsmitteln zu sprechen. — Die Herstellung des im deutschen Heere zumeist gereichten Commisbrotes entspricht nicht den Anforderungen, welche man auf Grund unserer heutigen Kenntnisse vom Verhalten des Brotes im menschlichen Organismus stellen könnte. Für die Ernährung von Soldaten sollte Brot aus einem Gemisch von mittelfein gemahlenem Roggen- und Weizenmehl gebacken werden. (Vgl. S. 770.)

Ausnutzung der Eiweissstoffe in der Nahrung. Versuche von G. Krauss[1]) sprechen dafür, dass durch die Vermehrung des Eiweisses in der Nahrung stärkere Fäulnisszersetzungen entstehen, wodurch der Werth der Vermehrung hinfällig und der Körper durch die reichliche Anwesenheit von Fäulnissprodukten nur geschädigt wird. Schon Rubner betont, dass bei reiner Fleischkost Ermüdungsgefühle, besonders in den unteren Gliedmaassen, bei den Versuchspersonen auftraten. Es folgt daraus, dass das Eiweiss nicht unnöthig in grosser Menge gegeben werden soll und dass bei Krankheiten, in denen die Kohlenhydrate beschränkt werden müssen, die Menge des eingeführten Eiweisses und die Schwefel-Ausscheidung im Harn noch keine Gewähr für die wirkliche Verwerthung des Eiweisses gibt. Hierin unterscheidet sich auch nicht das von Ebstein besonders empfohlene Aleuronat (S. 775) von dem thierischen Eiweiss. Das reine Aleuronat war bezüglich seiner Ausnützung gegenüber der gemischten Kost im Aleuronatbrot sehr im Nachtheil. Erhöhte Eiweissfäulniss geht mit geringerer Eiweissausnützung Hand in Hand. Die Eiweissfäulniss wird verringert und die Ausnützung des Eiweisses bei gleicher Stickstoffzufuhr gefördert durch die Zufügung von Kohlehydraten. Wenn daher bei der Herstellung von Gebäcken für Diabetiker ein möglichst hoher Eiweissgehalt erstrebt wird, so müssen erst weitere Untersuchungen lehren, ob der dann noch verbleibende Rest von Kohlehydraten genügt, um stärkere Fäulniss zu verhindern, die den Nutzen der vermehrten Eiweisszufuhr illusorisch machen und den Körper mit Zersetzungsprodukten überladen würden.

Die Volksernährung in Neapel vom hygienischen Standpunkte bespricht L. Manfredi[2]). Die Person verzehrt im Durchschnitt täglich

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 17 S. 167.
2) Archiv f. Hygiene 17 S. 552.

nur 70 Grm. Eiweiss, 32 Grm. Fett und 369 Grm. Kohlehydrate. Diese Armuth von Stickstoffverbindungen in der Speise steht in einem gewissen Zusammenhange mit dem physischen Heruntergekommensein und der daraus folgenden verweichlichten Gewohnheiten und der geringen Arbeitslust der kleinen Leute in Neapel.

Die Kost in Krankenhäusern bespricht eingehend W. Prausnitz[1]) mit besonderer Berücksichtigung der Münchener Verhältnisse.

Beim Kochen der Nahrungsmittel werden nach F. Niemann[2]) oft Kohlensäure, Mercaptan und Schwefelwasserstoff frei, welche den unangenehmen Geruch beim Kochen von Kohl und dgl. verursachen. Beim Kochen von je 500 Grm. folgender frischer Gemüse wurden entwickelt (Milligrm.):

| | Kohlensäure | Schwefelwasserstoff | Mercaptan (als Bleimercaptid) |
|---|---|---|---|
| Wirsingkohl | 130 | 136 | 31 |
| Blumenkohl | 120 | 151 | 162 |
| Rothkohl | 130 | 68 | Sp. |
| Weisskohl | 137 | 118 | 71 |
| Kohlrabi | 130 | 50 | Sp. |
| Teltower Rüben | 130 | 154 | 139 |
| Kartoffeln | 200 | — | — |

Andere Gemüse geben, wie Kartoffeln, nur Kohlensäure, Rindfleisch, Hammelfleisch, Schweinefleisch geben nur Kohlensäure, Fische geben auch Spuren von Schwefelwasserstoff, Schellfisch und Dorsch sogar 30 bis 40 Milligrm. desselben, nebst Spuren von Mercaptan.

Ueber die Dauer des Aufenthalts von Nahrungsmitteln im Magen und deren Verdauung daselbst stellte H. Croce[3]) an sich selbst Versuche an, indem er in bestimmter Zeit nach der Mahlzeit mittels der Magensonde Proben entnahm und diese untersuchte. Im Magen verblieben:

| nach Croce | | nach Rosenheim | |
|---|---|---|---|
| Aepfel | 1 St. 55 Min. | Reis | 1 St. — Min. |
| Kirschen, gekocht | 2 „ — „ | Eier, roh | 1 „ 30 „ |
| Kirschen, roh | 2 „ 15 „ | Hirschfleisch, gekocht | 1 „ 45 „ |
| Kartoffeln, gekocht | 2 „ 5 „ | Milch, roh | 2 „ — „ |
| Kartoffeln, Brei | 2 „ 30 „ | Brot | 2 „ — „ |
| Blumenkohl, gekocht | 2 „ 20 „ | Bohnen | 2 „ 30 „ |
| Schwarzbrot | 2 „ 30 „ | Kartoffeln | 2 „ 30 „ |
| Rettig | 2 „ 40 „ | Austern und Fisch | 3 „ — „ |
| Bisquits | 2 „ 50 „ | Eier, weich | 3 „ — „ |
| Kohlrüben | 3 „ — „ | Schweinebraten | 4 „ — „ |
| Spinat | 3 „ 30 „ | Rinderbraten | 4 „ — „ |
| Schnittbohnen | 3 „ 55 „ | Schwarzbrot | 4 „ — „ |
| Linsen und Erbsen | 4 „ — „ | Kohl | 5 „ — „ |
| | | Eier, hart | 5 „ — „ |

1) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 563.
2) Archiv f. Hygiene 19 S. 126.
3) Med.-chir. Rundschau 1893; Pharm. Centralh. 1893 S. 173.

Zum Vergleich ist daneben eine Tabelle von Rosenheim gesetzt über die Dauer des Aufenthaltes der Speisen im Magen.

Hühnereiweiss untersuchte H. Scholl[1]).

Leicht verdauliches Eisenpräparat aus Blut erhält man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 70 841) dadurch, dass man Blut mit Pyrogallussäure, Zink oder Eisen versetzt und den hierdurch entstehenden Niederschlag von beigemengtem Zink oder Eisen bez. Zinkoxyd oder Eisenoxyd durch geeignete Lösungsmittel befreit.

Eierconservirung. Zörkendörfer[2]) beschreibt 16 verschiedene Bacillen, welche in gekochten Eiern vorkommen. Das beste Conservirungsmittel ist der luftdichte Abschluss durch Lack oder Firniss.

Zur Herstellung einer resorbirbaren Eisenverbindung werden nach C. F. Böhringer & Söhne (D. R. P. Nr. 72 168) 100 Th. Eiweiss in 2000 Th. kaltem, destillirtem Wasser durch Schütteln gelöst. Diese Lösung versetzt man nacheinander mit: 25 Th. weinsaurem Eisen (in 250 Th. destillirtem Wasser gelöst und mit 10proc. Natronlauge neutralisirt), 100 Th. einer 10proc. neutralen weinsauren Natronlösung, und 38 Th. 10proc. Natronlauge[3]).

Albumosefreie Peptone. Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 70 281) wird das durch Enzyme, Säuren, Alkalien oder Ueberhitzen mit Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte Gemenge von Albumose und Peptonen von der Albumose vollkommen befreit, indem man das Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak in verdünnter Lösung nach einander in neutraler, alkalischer und saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauf folgender Abkühlung vornimmt.

Somatose, ein in Handel vorkommendes neues Albumosenpräparat, wird von Goldmann[4]) gelobt.

Beurtheilung von Pepsinen bespricht L. Friedländer[5]).

Zum Nachweis von Eidotter in Backwaaren verwendet H. Salzmann[6]) das Bein'sche Lecithinverfahren.

Bestimmung der Pentosane und Pentosen in Pflanzenstoffen. E. R. Flint und B. Tollens[7]) empfehlen zur Bestimmung der Pentosen in Pflanzenstoffen die gewichtsanalytische Bestimmung des beim Kochen mit Säure gebildeten Furfurols mit Phenylhydrazin.

Honiguntersuchung. M. Mansfeld[8]) verwirft das Dialyseverfahren.

Bacteriologische Untersuchungen bespricht Becker[9]).

---

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 535; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 622.
2) Archiv f. Hygiene 16 S. 369.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 714.
4) Pharm. Ztg. 1893 S. 667.
5) Pharm. Ztg. 1893 S. 71.
6) Pharm. Centralh. 1893 S. 174.
7) Landw. Versuchsstat. 42 S. 381; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *621.
8) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 33.
9) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 421.

Cholerabakterien auf Nahrungs- und Genussmitteln. A. Friedrich[1]) zeigt, dass Cholerabakterien auf der Oberfläche von Früchten und Gemüse bis 20 Tage lebend bleiben. Auf Schnittflächen saurer Früchte sterben sie meist nach wenig Stunden ab. In sterilisirter Milch leben sie 9 Tage, in Bier sterben sie innerhalb 3 Stunden, in Rothwein innerhalb 15 Minuten, in Rheinwein schon in 5 Minuten ab.

**Futtermittel.** Untersuchung von Leinkuchen und Leinmehl besprechen Haselhoff[2]) und F. J. van Pesch[3]). — Beurtheilung von Rapskuchen nach A. Schlicht[4]).

Baumwollsaatmehl und Baumwollsamenkuchen untersuchte Gebek[5]). Die Ursache der zuweilen auftretenden schädlichen Wirkung derselben auf Thiere ist noch nicht festgestellt.

Fettbestimmung in Futtermitteln bespricht L. Gebek[6]). Er zeigt, dass bei der Extraction von Futtermitteln durch Anwendung von Gyps und Knochenkohle ein reineres Fett erzielt wird, aber nicht übereinstimmende Resultate sich zeigen. Durch Anwendung von spanischer Erde gelingt es gleichfalls, einen sehr reinen Extract zu erhalten, und die Resultate stimmen stets überein, wenn eine Sorte Aether angewendet wird. Wasserfreier Aether liefert im Gegensatz zu wasserhaltigem Aether niedrigere, aber jedenfalls die richtigeren Zahlen. Ein Vortrocknen der Substanz ist unzulässig und gibt ein zu geringes Resultat.

Stärkebestimmung. Um bei der Verzuckerung der Stärke durch Mineralsäuren den gleichzeitigen Angriff auf die Cellulose zu vermeiden, erhitzt Guichard[7]) 5 Grm. Kleie oder Mehl mit 90 Kubikcentim. einer gesättigten Oxalsäurelösung $^1/_4$ Stunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, lässt abkühlen, gibt dann in das Kölbchen 10 Kubikcentim. Salpetersäure, welche durch Verdünnung von 36° Säure auf das zehnfache Volumen hergestellt ist, filtrirt einen Theil der Mischung und verzuckert, indem er eine Stunde lang kochen lässt. Die Flüssigkeit enthält nach dem Kochen mit Oxalsäure lösliche Stärke, Dextrin und wenig Glukose; der ausgewaschene Rückstand ist frei von Stärke und kann zur Bestimmung der unlöslichen Substanzen dienen. Der gefundene Zuckergehalt ergibt die Menge der Stärke ohne Correction wegen angegriffener Cellulose.

An dem hauptsächlich zum Dämpfen von Viehfutter bestimmten Apparat von P. Reuss (D. R. P. Nr. 68 061) ist die Trennung des den Dampf für den Kochprocess liefernden Wasserbades von dem Kochgefäss durchgeführt.

1) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 S. 465.
2) Landw. Versuchsstat. 41 S. 55.
3) Landw. Versuchsstat. 41 S. 73.
4) Landw. Versuchsstat. 41 S. 175.
5) Landw. Versuchsstat. 42 S. 280.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 253.
7) Bullet. soc. chim. 7 S. 554.

# Neue Bücher.

H. Beckurts: Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. (Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht.) Pr. 2,80 M.

M. W. Beijerinck: Ueber die Butylalkoholgährung und das Butylferment. (Amsterdam, J. Müller.)

Beachtenswerther Beitrag zur Theorie der Gährungen.

Bericht des Bundesrathes an die Bundesversammlung betreffend die Geschäftsführung und die Rechnung der Alkoholverwaltung für 1891; desgl. für 1892.

Die Schweizer Alkoholverwaltung gibt einen anschaulichen Bericht über 4 Betriebsjahre. Der Einnahmeüberschuss betrug i. J. 1891 über 6 Millionen Franken. Auf den Kopf der Bevölkerung kam ein Branntweinverbrauch von 6,32 Liter 50grädigen Branntweins.

B. v. Posanner: Chemische Technologie der landwirthschaftlichen Gewerbe nebst einer kurzen Abhandlung über Mineralöle. (Wien, K. Hof- und Staatsdruckerei.) Preis 10 M.

C. J. Lintner: Handbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe. (Berlin, P. Parey.) Pr. geb. 12 M.

F. Soxhlet: Die chemischen Unterschiede zwischen Kuh- und Frauenmilch und die Mittel ihrer Ausgleichung. (München, J. F. Lehmann.) Pr. 0,60 M.

A. Tschirch: Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 4 M.

Verf. ist gegen das Verbot des Kupfers in Nahrungs- und Genussmitteln.

Vittorio Villavecchia: Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle. Bd. 2. (Rom 1893.)

Ein stattlicher Band mit werthvollen Mittheilungen über Saccharimetrie, Oele, Durra u. A.

K. Windisch: Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spec. Gewicht. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 1,40 M.

Während die von der Normal-Aichungskommission angenommene Alkoholtafel sich auf die Ermittlungen von Mendelejeff stützt, liegen der in den Laboratorien meist verwendeten Hehner'schen Tafel die Fownes'schen Zahlen zu Grunde, welche sich auf $15^5/_9{}^0$ beziehen. Es ist sehr wünschenswerth, wenn auch in den Laboratorien die von der Normal-Aichungskommission angenommenen Zahlen eingeführt werden, welche den vorliegenden Berechnungen von Windisch zu Grunde liegen.

| Waarengattung | Einheitswerth für 100 Kilogr. Mk. | über die Zollgr (Gesammt-Eigen 100 Kilogr. |
|---|---|---|
| Weizen | 15,37 | 12 491 523 |
| Roggen | 16,20 | 4 933 392 |
| Hafer | 11,24 | 916 257 |
| Gerste | 12,50 | 5 973 021 |
| Mais und Dari | 10,45 | 7 469 477 |
| Malz | 23,65 | 765 847 |
| Kartoffeln, frische | 5,87 | 1 752 513 |
| Hopfen | 375 | 19 644 |
| Dextrin; Kleber | 45 | 2 796 |
| Kartoffelstärke; Kartoffelmehl | 34 | 5 994 |
| Sago; Mandiocca; Tapioka | 26 | 29 339 |
| Andere Stärke | 50 | 8 365 |
| Melasse | 6,30 | 34 858 |
| Stärkezucker, syrupartig | 28 | 3 483 |
| Stärkezucker, krystallisirt | 28 | 215 |
| Bier, auch Meth in Fässern | 15 | 412 328 |
| Bier, auch Meth in Flaschen | 38 | 4 126 |
| Branntwein | . | 262 380 |
| Darunter: Liköre | 163 | 1 683 |
| Spiritus, roh und raffinirt, in Fässern | 90 | 156 611 |
| Branntwein, in Fässern, nicht besonders genannt | 168 | 101 243 |
| Branntwein, ausser Likör, in Flaschen | 195 | 2 843 |
| Fuselöle | 24 | 28 |
| Hefe, ausser Weinhefe | 250 | 5 329 |
| Essig, Essigsäure in Fässern | 50 | 1 589 |
| Essig, Essigsäure in Flaschen oder Kruken | 100 | 42 |
| Cider in Fässern | 30 | 33 |
| Wein und Most in Fässern | 56,4 | 772 026 |
| Rother Wein zum Verschneiden | 21,20 | 114 432 |
| Wein zur Cognacbereitung | 12 | 4 930 |
| Schaumwein in Flaschen | 225 | 17 859 |
| Cider in Flaschen | 35 | 9 |
| Anderer Wein in Flaschen | 201 | 9 179 |

stik.

deutschen Zollgebietes im Jahre 1892 betrug:

| uhr | | Ausfuhr | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in den freien Verkehr (Specialhandel) | | Einheitswerth für 100Kilogr. Mk. | über die Zollgrenze (Gesammt-Eigenhandel) | | aus dem freien Verkehr (Specialhandel) | | |
| 100 Kilogr. | 1000 Mk. | | 100 Kilogr. | 1000 Mk. | 100 Kilogr. | 1000 Mk. |
| 12 962 126 | 199 221 | 18 | 1 327 728 | 23 899 | 2 440 | 43 |
| 5 485 991 | 88 864 | 18 | 383 808 | 6 909 | 8 908 | 160 |
| 878 368 | 9 876 | 15,50 | 101 137 | 1 568 | 4 718 | 73 |
| 5 832 966 | 72 926 | 19 | 233 242 | 4 432 | 95 671 | 1 818 |
| 7 173 102 | 74 957 | 15,50 | 61 807 | 958 | 833 | 13 |
| 726 614 | 17 188 | 29,21 | 59 322 | 1 747 | 9 928 | 290 |
| 1 752 508 | 10 293 | 7,15 | 571 123 | 4 082 | 571 097 | 4 082 |
| 15 439 | 5 786 | 330 | 96 478 | 31 788 | 91 345 | 30 137 |
| 2 648 | 119 | 37 | 43 725 | 1 618 | 43 610 | 1 614 |
| 1 200 | 41 | 24 | 131 226 | 3 149 | 128 529 | 3 085 |
| 26 364 | 685 | 37 | 2 459 | 91 | 618 | 23 |
| 7 939 | 397 | 42 | 58 444 | 2 455 | 33 574 | 1 410 |
| — | — | 6,30 | 674 666 | 4 250 | 636 331 | 4 009 |
| 3 111 | 87 | 26 | 13 615 | 354 | 13 372 | 348 |
| 135 | 4 | 26 | 8 739 | 227 | 8 711 | 226 |
| 411 853 | 6 178 | 13 | 529 138 | 6 879 | 488 672 | 6 353 |
| 1 420 | 54 | 29 | 369 904 | 10 727 | 229 790 | 6 664 |
| 50 507 | 8 469 | . | 393 891 | 14 873 | 168 654 | 4 659 |
| 1 414 | 230 | 67 | 7 448 | 499 | 6 082 | 407 |
| 709 | 64 | 23,24 | 238 829 | 5 479 | 83 336 | 1 937 |
| 46 638 | 7 835 | 40 | 57 592 | 6 510 | 15 059 | 602 |
| 1 746 | 340 | 26 | 79 622 | 2 070 | 53 777 | 1 398 |
| 28 | 1 | 24 | 1 651 | 40 | 1 651 | 40 |
| 404 | 101 | 90 | 36 430 | 4 053 | 13 267 | 1 194 |
| 1 667 | 83 | 100 | 43 110 | 4 311 | 43 109 | 4 311 |
| 42 | 4 | 100 | 6 029 | 603 | 6 029 | 603 |
| 33 | 1 | 30 | 341 | 10 | 341 | 10 |
| 702 371 | 39 612 | 68,3 | 148 252 | 10 889 | 124 392 | 8 489 |
| 114 432 | 2 426 | . | . | . | . | . |
| 4 930 | 59 | . | . | . | . | . |
| 19 134 | 4 305 | 123 | 18 047 | 2 220 | 17 232 | 2 120 |
| 10 | 0 | 34 | 1 069 | 36 | 1 069 | 36 |
| 7 723 | 1 552 | 157 | 59 707 | 9 365 | 58 346 | 9 156 |

# VII. Gruppe.

# Chemische Technologie der Faserstoffe.

## Faserstoffe.

Zum Aufschliessen der Fasern von Ramie u. dgl. werden nach Grusonwerk (D. R. P. Nr. 71 237) die frischen Stengel in einem System von pilgerschrittartig bewegten, in einander greifenden, theils längs-, theils quergeriffelten Walzen unter beständiger Zuführung von Wasser oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit geknickt, gespalten und gequetscht, und der in Folge dieser der Handarbeit ähnlichen Bearbeitungsweise in kleinen Theilchen losgelöste Bast mit dem im frischen Zustande der Stengel noch löslichen Theil des Pflanzenleimes von der zugeführten Flüssigkeit fortgespült.

Mexikanische Fiber (Itzle de Mexique) wird nach O. Maurer (D. R. P. Nr. 67 830) mit heisser 2proc. Sodalösung, dann nach dem Abspülen und Trocknen mit Schwefelsäure, endlich nach einander mit heissem Wasser und mit Seife behandelt. Die Faser wird dadurch glatt, glänzend und biegsam und behält auch beim Färben ihren Glanz.

Röstverfahren für Flachs, Hanf, Chinagras u. dgl. von R. Baur (D. R. P. Nr. 68 807). Die mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführte Zersetzung des Pflanzenleimes und die hierauf folgende Entfernung der Säure aus der Faser werden je in einem evacuirten Kessel bei einer unter 100° liegenden Temperatur vorgenommen. Hierdurch wird es möglich, den ganzen Process nicht nur sehr rasch, sondern auch gefahrlos für die Haltbarkeit der Faser vor sich gehen zu lassen.

Zur Verarbeitung von Ramie, Chinagras u. dgl. werden von der Société la Ramen (D. R. P. Nr. 68 115) die Faserstoffe mit basischen Manganaten, Silicaten, Stannaten, Aluminaten, Boraten, Phosphaten, Arsenaten, Wolframaten oder Molybdaten in der Kälte oder in der Wärme unter Druck behandelt; hierauf werden sie mit Wasser und einer passenden Säure gewaschen. Die Faser soll hierdurch einen ausserordentlichen Seidenglanz bekommen und weich, geschmeidig und zähe werden. Die Menge der anzuwendenden Salze kann bis zu 10 Proc. betragen.

962).

Jutefaser, in England gezogen, hat nach A. Pears[1]) die Zusammensetzung $2C_{12}H_{18}O_9 . 3H_2O$, eingeführte dagegen $2C_{12}H_{18}O_9$.

Chemie der Pflanzenfasern. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle[2]) finden, dass in der Jutefaser die charakteristische Keto-*R*-Hexengruppe mit der normalen Cellulose der Faser durch eine Reihe von oxydirten und condensirten Abkömmlingen verknüpft ist, welche in ihrer constitutionellen Beschaffenheit einerseits mit der Cellulose und andererseits mit dem *R*-Hexenbestandtheil in solcher Beziehung stehen, dass dadurch die Annahme einer Reihe von Uebergängen aus dem einen äussersten Gliede zum andern nahe gelegt wird. Dass annähernde Verhältniss der vier constituirenden Gruppen der Faserstoffe ist:

| Cellulose $\alpha$ | Cellulose $\beta$ | Complex $C_{13}H_{16}O_6$ | Keto-*R*-Hexenderivat |
|---|---|---|---|
| 60—65. | 20—15. | 18—22. | 7—9. |
| Cellulose, $3 . C_6H_{10}O_5 . H_2O$ | | Nichtcellulose oder Lignon, $C_{19}H_{22}O_9$ | |

Flachsspinnerei bespricht Jungbuch[3]). Darnach werden etwa folgende Flachsmengen gewonnen:

| | | |
|---|---|---|
| Deutschland . . . | 76 000 | Tonnen |
| Oesterreich . . . | 44 700 | „ |
| Belgien-Holland . . | 28 000 | „ |
| Irland . . . . . | 21 000 | „ |
| Italien . . . . . | 23 000 | „ |
| Frankreich . . . | 39 200 | „ |
| Russland . . . . | 344 000 | „ |
| | 575 900 | Tonnen Flachs. |

Entfetten der Wolle. Nach E. R. Lagerie (D. R. P. Nr. 68 738) wird die frische Wolle mittelst fettreicheren Wassers, die bereits entfettete dagegen mit fettarmem oder reinem Wasser im luftleeren Raume behandelt. Demgemäss wird die Entfettungsflüssigkeit aus dem Extractionsgefäss durch eine Pumpe nach einem höher gelegenen Behälter gepumpt, aus welchem sie entsprechend ihrem Fettgehalt in sechs nebeneinander angeordnete Gefässe abgelassen wird, um von hier aus wieder in dem Extractionskessel mit fettärmerer bezw. frisch zu behandelnder Wolle zusammengebracht zu werden. Der Apparat ist so eingerichtet, dass die zur Ausführung der einzelnen Operationen nothwendigen Mechanismen durch einen Arbeiter von einem und demselben Standorte aus bethätigt werden können.

---

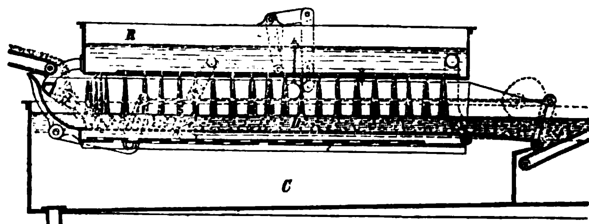
1) Journ. Chem. Soc. 1893 S. 964.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 2520.
3) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 507.

Wollwaschmaschine. Nach G. L. Ph. Eyre (D. R. P. Nr. 68 698 u. 70 799) unterliegt das auf einem umlaufenden Siebe befindliche Waschgut in der Waschmaschine ausser der bekannten Einwirkung von oben kommender Wasserstrahlen auch noch behufs vollständiger Waschung der Einwirkung von unten kommender Wasserstrahlen. Zur ununterbrochenen Beschickung des endlosen Siebes dienen zwei neben einander liegende endlose Zuführtücher, von denen sich immer das eine in der Längsachse des Siebes befindet und das Waschgut an das Sieb abgiebt, während das andere, ausserhalb der Bahn des Siebes befindliche Tuch stillsteht, mit Waschgut beschickt werden und durch Verschiebung an die Stelle des inzwischen leer gewordenen Zuführtuches treten kann.

Zum Entfetten der Wolle wird dieselbe nach J. Rhodes (D. R. P. Nr. 69 242) mit Hülfe von endlosen Filzen oder Ketten und zwischen diesen angeordneten Druckwalzen unter eine Reihe von Behältern hinweggeführt, aus denen die Waschflüssigkeit (z. B. Benzin) durch die Wolle hindurch nach den darunter befindlichen Gefässen herabfliesst. — Wollwaschmaschine von Rudolph & Kühne (D. R. P. Nr. 62 012).

Wollwaschmaschine der Elsässischen Maschinenbau-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 68 325). Im Innern einer grösseren Kufe *C* (Fig. 143) ist eine in lothrechter Richtung bewegliche Kufe *D* angeordnet, in welcher das Waschgut im Spülwasser schwimmt und von demselben weiter befördert wird, und welche im Boden mit einer Anzahl

Fig. 143.




verschliessbarer Oeffnungen versehen ist. Bei der tiefsten Stellung der Kufe *D* sind die Bodenlöcher geöffnet, und das Waschgut schwimmt lose im Wasser, während in der höchsten Stellung bei verschlossenen Bodenlöchern das Wasser in Folge des geringen Wasserstandes reibend auf das Waschgut wirkt. Oberhalb der Kufe *D* ist ein Wasserbehälter *R* angeordnet, dessen Boden mit einer Anzahl durch einen gemeinsamen Schieber verschliessbarer Oeffnungen versehen ist, mit Hülfe welcher feine Wasserstrahlen auf das Waschgut ergossen werden, sobald die bewegliche Kufe *D* sich in ihrer höchsten Stellung befindet und die Wolle bis zur Oberfläche der Waschflüssigkeit gehoben hat, während die Oeffnungen im Wasserbehälter *R* geschlossen werden, wenn die innere

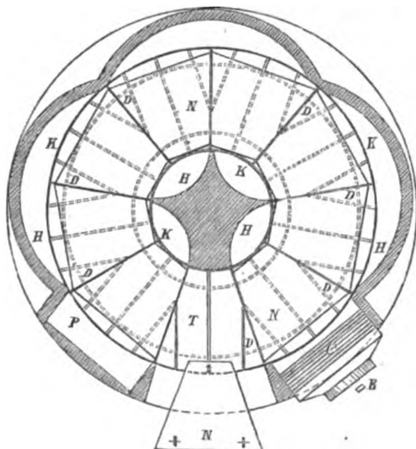
Kufe *D* sich senkt und wieder hebt und das Waschgut im Wasser lose schwimmt.

Zum Entfetten der Wolle empfiehlt H. Löbner[1]) die Behandlung mit Thon.

Das Trocknen gewaschener Schafwolle in erwärmtem Luftstrome bespricht C. Loeser[2]).

Carbonisirapparat. Nach Olivier & Cp. (D. R. P. Nr. 71 185) wird in einem allseitig verschlossenen Rundgang *H* (Fig. 144) eine Plattform *K*, auf welcher mehrere mit dem Trockengut beladene Wagen *N* sich befinden und während der ganzen Dauer des Trockenprocesses unverrückbar stehen bleiben, einem durch Gebläse *B* erzeugten und durch die Heizröhren *C* erhitzten Luftstrom entgegengeführt. Das Trockengut ist in den Wagen auf Hürden ausgebreitet; die einzelnen Wagen werden durch Scheidewände *D* von einander getrennt, so dass die heisse Luft abwechselnd von der Aussen- und von der Innenseite aus in die Wagen eintritt und in Folge der geeigneten Anordnung von Wänden innerhalb der letzteren bald von oben, bald von unten durch das Trockengut hindurchstreicht. Der Luftstrom tritt bei *P* aus. Jeder an der Auslade-öffnung *T* angekommene Wagen wird herausgezogen und durch einen neuen ersetzt.

Fig. 144.




Zum Trocknen oder Carbonisiren von Faserstoffen werden sie nach A. Gondrexon (D. R. P. Nr. 70 271) auf mehreren über einander angeordneten Zuführern ohne Ende aus Drahtgewebe oder durchlochtem Metall in einem Raume der heissen Luft entgegengeführt.

Carbonisationsrückstände will Th. Körner (D. R. P. Nr. 65 448) durch Sieben in pflanzliche und thierische Fasern zerlegen um dieselben zu verwerthen.

Carbonisiren nicht entfetteter Wolle[3]). Man wasche zunächst die Schweisswolle in einer Waschmaschine (Leviathan) in warmem Wasser vor, um den Schweiss und die erdigen und schmutzigen Bestandtheile zu entfernen und die verklebten Spitzen zu öffnen. Ist es noth-

1) Deutsches Wollengew. 1893.
2) Civilingen. 1893 S. 44.
3) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 1266.

wendig, so kann hierauf die Wolle auf der Schleuder vom überschüssigen Wasser befreit werden und kommt dann sofort ins Schwefelsäurebad von 3° Bé. Man trockne bei starkem Luftzug und nicht zu hoher Temperatur. Das nachherige Entstäuben wird wie üblich am bekannten Reisswolf vorgenommen. Das Reinwaschen und Neutralisiren wird wieder am Leviathan durchgeführt und zwar mit Anwendung von vier Durchzügen im Einweichbottich eine kalte Sodalauge von 5° Bé. Gehalt, im zweiten, dritten und vierten Durchzug warm mit Soda und Seife nach Erforderniss. Nothwendig ist es, dass die Wolle im Einweichbottich vollständig neutralisirt wird, worauf die Wäsche und Entfettung stets mit bestem Erfolge vor sich geht. Schliesslich spüle man in kaltem weichen Wasser.

Sulfolin, hergestellt durch Verseifung von Fetten mit Schwefelalkalien wird von Maistre & Campagne[1]) zum Entfetten von Wolle und Walken von Tuch u. dgl. empfohlen.

Saure Walke. O. Walther[2]) bespricht den Vorschlag von Löbner[3]) das Walken der Wollwaaren mit verdünnter Schwefelsäure auszuführen, indem man die zuerst mit Seife oder einem Alkali rein entgerberte Waare auf die Walke nimmt, dort mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 bis 2° B.) fertig walkt und dann direct in den Carbonisirraum bringt; nach beendigter Carbonisation wird in bekannter Weise entsäuert. Dieses Verfahren hätte zunächst den Vortheil, dass die Stoffe vor der nach einer Ansicht Löbner's nicht ganz unbedenklichen Carbonisation, ehe also ein nachtheiliger Einfluss auf die Filzfähigkeit des Wollhaares stattgefunden, gewalkt würden; indessen dürfte die vorgeschlagene Reihenfolge doch auch ihre Schattenseiten haben. Es ist bekannt, dass der Verbrennung der pflanzlichen Verunreinigungen noch ein Zerreiben der Trümmer folgen muss und dieses findet am sichersten durch die Walke statt. Für Strichwaare könnte freilich auch der Rauherei diese Rolle zugetheilt werden, jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass die Mehrzahl aller Strichwaaren nur auf einer Seite (der rechten) gerauht wird. Diese Erkenntniss hat denn auch dahin geführt, dass man fast allgemein dazu überging, die Stoffe vor dem Walken zu carbonisiren, trotzdem damit auch wieder allerlei Missstände verknüpft sind, deren vornehmster wohl in der dauernden Verunreinigung der Waare durch die Verbindung etwaiger Säurerückstände mit der Seife des Walkers zu einer cementartigen, nur äusserst schwer auszuwaschenden Masse besteht. Da dieser Missstand bei der Säurewalke ohnedies in Wegfall kommt, so würde man in der Praxis besser fahren, in umgekehrter Reihenfolge zu verfahren, nämlich nach dem Entgerbern zuerst zu carbonisiren und dann aus dem Carbonisirraum direct auf die Walke zu nehmen. Bei beidseitig zu rauhenden Stoffen, sowie auch bei nicht zu starker vegetabilischer

1) Leipziger Monatsschrift f. Textilind. 1893 S. 174.
2) Färberztg. 4 S. 174.
3) Deutsches Wollengew. 1893; Färberztg. 4 S. 113.

Verunreinigung wäre selbstverständlich die von Löbner vorgeschlagene Reihenfolge die bessere.

Saure Walke. Nach A. Förster[1]) gehört zum günstigen Erfolge des Filzens und Walkens im Wesentlichen: 1. dass das Wollhaar in denjenigen Zustand gebracht werde, welcher den Zwecken des Filzens am förderlichsten ist; 2. dass die einzelnen Haare des Fadens, die einzelnen Faden des Gewebes genügend einander genähert werden, um sich zu verschlingen. Erstere Bedingung wird durch Feuchtigkeit und Wärme erzielt, letztere durch Schlag und Stoss, wobei zwischengelagerter Thon oder Seife sehr wesentlich sind. Die saure Walke schliesst nun aber die Verwendung von Thon oder Seife vollständig aus und beseitigt damit eine in ihrer Bedeutung für die zum Gelingen des Walkprocesses gar nicht hoch genug zu schätzende Seite des alten Walkverfahrens. Zwar die Bedingungen gleichmässiger Filzung bietet die zur Anwendung gelangende verdünnte Säure auch; aber es fehlt der weiche plastische Zwischenkörper, welcher in den Falten des Stoffes vorhanden sein soll, sich hineinschmiegt zwischen die einzelnen Wollhaare und in alle Poren des einzelnen Fadens und damit das ganze Gewebe vor Beschädigung schützt, eine Beschädigung, die wahrscheinlich bei saurer Walke in höherem Grade droht, weil die Schuppen des Haares activer an dem Walkprocess theilnehmen.

Die Verwendung unverseifbarer Oele als Einfettungsmittel für Wolle ist nach O. Walther[2]) bedenklich. (Vgl. J. 1892. 969.)

Die Structurverhältnisse von Wollhaaren bespricht W. v. Nathusius[3]). — Mikroskopische Untersuchung von Kunstwolle nach Georgievics[4]).

Verseidung von Geweben. Nach Ch. Brodbeck (D. R. P. Nr. 64457) wird die Cellulose, aus welcher die zu verseidenden Gewebe bestehen, zunächst durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder Aetzkali oder Aetznatron hydratisirt und darauf nach einander mit concentrirter alkalischer und schwefelsaurer Seidelösung, unter Umständen wiederholt, behandelt oder mit einer Lösung von Seide in ammoniakalischer Kupferoxydhydrat- oder Nickeloxydhydrat-Lösung durchtränkt, getrocknet und darauf mit angesäuertem Wasser ausgezogen, so dass durch die abwechselnde Behandlung der Seidensubstanz unter Entfernung der Metalloxyde auf den Fäden des Gewebes gefällt wird. Um alsdann der Seide den natürlichen ursprünglichen Seidenglanz wiederzugeben, muss sie durch Reibung polirt werden. Zum Auflösen kann man die Seide in Form von Lappen, Floretseide, Abfällen aus Seidespinnereien oder Cocons, also bisher sehr geringwerthigen Abfallprodukten, verwenden.

Künstliche Seide bespricht H. Silbermann[5]). Chardonnet löst die durch Nitrirung des Holzstoffs gewonnene Octonitro-

1) Färberztg. 4 S. 392.
2) Färberztg. 4 S. 99.
3) Landw. Jahrb. 22 S. *469.
4) Leipziger Monatsschrift f. Textilind. 1893 S. 9.
5) Färberztg. 4 S. 315.

cellulose in der Alkoholäthermischung; Vivier stellt eine Lösung von Trinitrocellulose in Eisessig dar und Lehner vermischt eine Auflösung von gereinigten Seidenabfällen in concentrirter Essigsäure mit der von Nitrocellulose in einer Mischung von Holzgeist und Aether oder in Aetherschwefelsäure. Alle diese Lösungen werden durch Austretenlassen aus feinen Spitzen der Spinnöffnungen in die Form der Fäden übergeführt. welche sofort in den festen Zustand übergeführt werden. Chardonnet bedient sich zu diesem Zweck des Alkohols, Wassers oder verdünnter Salpetersäure, Vivier einer Flüssigkeit, deren Zusammensetzung geheim gehalten wird; die Erstarrungsflüssigkeit von Lehner besteht aus Terpentinöl, Chloroform oder Wachholderöl u. dgl. Es genügt aber nicht die Nitrocellulose allein, um einen Faden zu bilden, der, abgesehen von dem Umstande, dass er als Schiessbaumwolle feuergefährlich ist, auch genügend fest und geschmeidig sein sollte, um dem Weben unterworfen werden zu können. Nun sind es eben die Zusätze zu dem Grundstoff, dem Pyroxylin, welche jedem der drei Verfahren eigenthümlich sind und die Eigenschaften der fertigen Faser beeinflussen. Chardonnet spinnt z. B. fast reine Nitrocellulose und behandelt den Faden zwecks Denitrirung und, um ihn weniger verbrennlich zu machen, mit verschiedenen Lösungen, so mit verdünnter Salpetersäure von 1,32 spec. Gewicht oder mit Eisenchlorür (nach dem Verfahren von Bechamp). Vivier benutzt zur Herstellung der künstlichen Seide eine Mischung von 70 Proc. Trinitrocellulose, 20 Proc. Fischleim und 10 Proc. Guttapercha und denitrirt dann die Faser. Lehner endlich fügt der Nitrocelluloselösung gleich ein Verbrennung verhinderndes Salz, z. B. Natriumacetat zu. Die praktische industrielle Fabrikation dieser Gespinnste wird vorläufig sowohl von mechanischem wie chemischem Standpunkte sehr geheim gehalten. Das Bestreben, der gesponnenen Nitrocellulose die Eigenschaften der echten Seide, ihren Glanz, Gefühl und Elasticität zu verleihen, hat unabhängig von dem Hauptverfahren, ein empirisches Hinzufügen von Harzen, Oelen, Gummiarten u. dgl. zu der Stammpyroxylinlösung mit sich geführt, welche Zusätze die spröde Nitrocellulose geschmeidig und elastisch machen sollen. Inwieweit dies erreicht wird, lässt sich vorläufig nicht beurtheilen, da praktische Erfahrungen fehlen.

Wilde Seide. Nach H. Silbermann[1]) ist die von den wilden Seidenspinnern gelieferte Seide in rohem Zustande matt, meistens dunkel gefärbt und von verhältnissmässig grosser Dicke. Der Seidenfaden ist zusammengesetzt aus einem Bündel vieler einzelner Fasern, welche ihrerseits, durch die Art der Absonderung und die Form der Excretionsorgane der Raupe, ähnlich der echten Seidenfaser einen Zwillingsfaden vorstellen. Ausserdem zeigt die Tussahfaser eine Längsstreifung, welche einerseits von ihrem Bau, andererseits von den feinen Luftkanälen im Innern der Faser herrührt. Jede einzelne wilde Seidenfaser ist nämlich aus einer Anzahl äusserst feiner Fibrillen aufgebaut, die unter dem Mikroskop auf

1) Färberztg. 5 S. *19; Chemztg. 1893 S. 1693.

haupten, dass wilde Seide in solchem Sinne structurlos ist, wie dies bei der echten der Fall ist. Dieser morphologische Bau bedingt eine ungewöhnliche Festigkeit, welche auch durch die beträchtliche Fadendicke gehoben wird. Während der Coconfaden des Maulbeerspinners selten 32 $\mu$ ($\mu$ = Mikromillimeter) Dicke erreicht, überschreitet der Durchmesser der meisten wilden Seiden (einzelner Faser) 60 und sogar 70 $\mu$. In ihrem chemischen Verhalten gleicht Tussah nicht immer der echten Seide. Während die letztere von Chlorzinklösung (45° Bé.) rasch aufgelöst wird, erfordert Tussahseide einer über 60° B. starken Lösung. Wilde Seide löst sich schwierig in Kupferoxydammoniak und wird von kochender Salzsäure viel langsamer angegriffen, wie die Maulbeerseide. — Die Cocons der wilden Seidenspinner sind aussergewöhnlich gross, seidenreich und ausgiebig und werden mehrmals im Jahre geerntet; dieselben (namentlich von einigen Attacusarten gelieferten) messen bis 8 Centim. Länge, Pachyposa otus liefert etwa 120 Millim. lange und entsprechend dicke Cocons. Der Preis wilder Seiden wird dadurch, dass sie im Freien leben und dass die bei der Zucht des Maulbeerspinners üblichen Vorsichtsmaassregeln in Wegfall kommen, bedeutend niedriger. — Derselbe bespricht die Constitution der Seide.

Constitution der Seide sucht T. W. Richardson [1]) festzustellen. Zur Untersuchung von Seiden fällt er aus 25 Grm. krystallisirtem Nickelsulfat Nickeloxyd durch Natron, wäscht den Niederschlag aus, spült ihn mit 125 Kubikcentim. Wasser in eine 250 Kubikcentim. fassende Flasche und füllt mit Ammoniak von 0,880 spec. Gew. bis zur Marke. Diese Flüssigkeit löst Seide in der Kälte in etwa 2 Minuten vollständig. Baumwolle und Wolle werden davon kaum angegriffen.

Abkochen der Strazzen oder Abfälle, von der Gewinnung der filirten und moulinirten Seide [2]). Unter den Strazzen nimmt die weisse chinesische den ersten Rang ein. Daraus werden verschiedene Specialgarne, besonders Grandblanc-Garne, d. h. blendend weisse und glänzende Garne hergestellt und sind diese Garne die im Handel bestbezahlten Erzeugnisse der Chappe-Industrie. Die zum Degummiren derselben bestimmte Einrichtung besteht in dem hölzernen Abkochbehälter *A* (Fig. 145 u. 146 S. 982) und dem Laugenbehälter *B*, welche beide aus 5 Centim. dicken Bohlen hergestellt sind. Ein eingelegter hölzerner, durchlöcherter Boden trennt die zu verarbeitende Waare von der zur Erwärmung des Wassers dienenden Dampfleitung *d*. Da die Strazzen sich im nassen Zustande noch fester zusammenhängen und dieselben in grossen Posten und heissem Zustande weder transportfähig sind, noch sich gleichmässig aufschliessen, so werden sie in trockenem Zustande in kleine Posten getheilt, welch letztere dann jeweilen in die hölzerne Einlage *a* gelegt werden. Auf diese Weise bleiben die Büschel während des Abkochens von einander ge-

---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 426.
2) Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1893 S. 558.

trennt, formen sich selbst zu einem Ganzen, was zur Folge hat, dass die Verarbeitung eine handliche und leichtere wird. Diese offenen Einlagekästen sind aus durchlöcherten Brettern hergestellt. Den Boden bildet ein aus starkgedrehten Hanfschnüren hergestelltes Netz. Seitlich besitzen diese Einlagen jeweilen zwei Handgriffe *b*, welche ermöglichen, sie entweder mit der Hand oder mittels Seil und Rolle aus dem Behälter zu ziehen. Sind also die Einlagen mit Rohstoff gefüllt, so werden sie in der bezeichneten Weise in den Abkochbehälter gelegt und durch Einlegen der eisernen Halter *c* festgehalten. Inzwischen wird in dem Laugenbehälter *B* das Abkochungsbad bereitet und zwar von einem solchen Volumen, dass es fähig ist, die abzukochende Waare vollständig zu bedecken. Hierbei rechnet man auf 100 Kilogrm. Waare 20 Kilogrm. Seife und 10 Kilogrm. Soda. Der Laugenbehälter wird mittels eines Wasserhahnes zu $^4/_5$ mit Regen- oder reinem Flusswasser gefüllt. Wegen des beim Kochen sich bildenden Seifenschaums darf dieser Behälter nicht ganz gefüllt werden. Das Wasser wird nun durch Dampf erhitzt und die Hälfte des Gewichtes der ausgerechneten Seife und Soda hineingegeben. Mit der fortschreitenden Auflösung der Soda und der Erhitzung des Wassers bildet sich auf der Oberfläche des Wassers bald ein flockiger Schaum, welcher, bevor die Seife in das Bad gegeben wird, sorgfältig abgeschöpft werden muss. Dieses Abschöpfen ist überhaupt öfters vorzunehmen, d. h. die Oberfläche der Bäder soll stets rein gehalten werden. Nach vollständiger Auflösung der Soda wird dem Bade die Seife zugesetzt, entweder in geschabtem oder noch besser in flüssigem Zustande. Sobald die Seife vollständig aufgelöst und das Bad eine Temperatur von 70

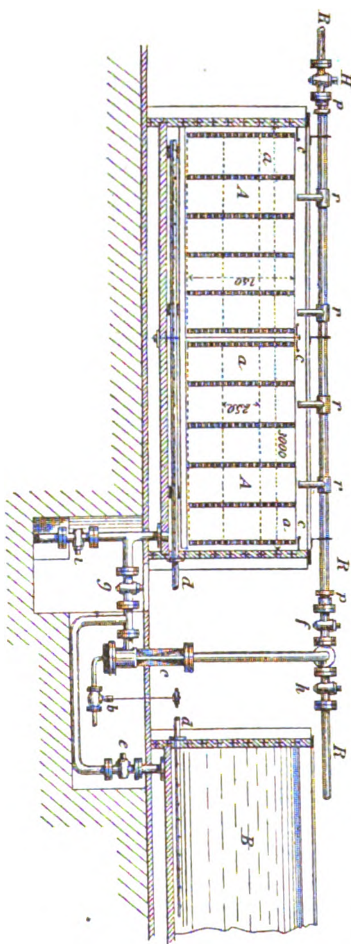


Fig. 145.

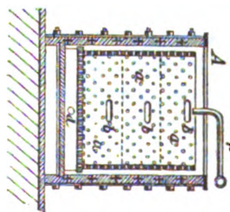


Fig. 146.

Abkochgefäss *A* befördert. Dieses geschieht durch Oeffnen der Hähne *e f* und Schliessen von *g h*. Ist der Abkochbehälter vollständig mit dem Bade gefüllt, so lässt man die nicht weiter zu erhitzende Flüssigkeit einige Male kreisen, was möglich wird durch Schliessen des Hahnes *e* und Oeffnen von *g*. Der Circulationsheber, der durch Oeffnen des Dampfhahnes *b* in Thätigkeit versetzt wird, saugt nun die Flüssigkeit von unten ab und ergiesst sie von oben durch die Ausgussröhren *p* wieder über die zu verarbeitende Waare. — Die Strazza bleibt eine Stunde in diesem Bade, während welcher Zeit man dasselbe etwa 3 bis 4 Mal circuliren lässt, aber nicht zum Sieden bringt. Dann wird das Bad durch Schliessen des Hahnes *g* und Oeffnen von *i* abgelassen, die Einlagen *a* mit der Waare herausgenommen und letztere in einer Centrifuge gut ausgewunden. Hierbei legt man die Strazzenbüschel stets kreuzweise in die Centrifuge, damit sie sich nach dem Ausschwingen besser voneinander trennen lassen. Um das Herausnehmen der Einlage *a* zu erleichtern, lässt sich die Rohrleitung *R* mit den Ausgussröhren *p* vermöge der Stopfbüchsen *pp* nach hinten drehen. — Inzwischen ist wieder ein zweites ganz gleiches Seifenbad wie das erste im Behälter *B* bereitet worden. Die Strazza wird zum zweiten Male in den Abkochbehälter gebracht, das siedende Bad hineingelassen und hier durch Oeffnen der Dampfleitung *d* etwa 15 Minuten in siedendem Zustande erhalten. Sind die Fäden der Strazzen von grober Beschaffenheit, so kann man auch 20 Minuten kochen. Nach Beendigung der Siedezeit wird das Bad durch Schliessen des Hahnes *f* und Oeffnen von *h* zurück in das Laugenreservoir befördert. Die Strazza lässt man im Apparat selbst einige Zeit abtropfen und abkühlen, leitet dann durch Wasserhahn *H*, indem man Hahn *f* schliesst, kaltes Wasser zu, lässt dieses mittels des Hebers einige Male circuliren, worauf man Ablauf und Zulauf einige Zeit geöffnet hält. Ist die Strazza auf diese Weise gehörig abgespült, so wird der weitere Zulauf von frischem Wasser abgestellt und das Bad abgelassen. Die Strazza wird dann, wie das erste Mal, in einer Centrifuge ausgeschwungen, um später in gewöhnlicher Weise getrocknet zu werden. — Das zweite Bad, das wieder in den Laugenbehälter zurückgeleitet worden, kann zum zweiten Male, d. h. als erstes Bad benutzt werden, nur muss etwa noch 1 bis 2 Proc. Seife zugesetzt werden. Nachdem dieses letzte Bad einige Zeit im Behälter gelagert hat, bildet sich auf dessen Oberfläche eine Fettschicht, die sorgfältig abgeschöpft werden muss, ehe das Bad wieder zur Verwendung gelangt. Es ist sehr zu empfehlen, auf die grösste Reinlichkeit der Bäder Acht zu geben, und stets nur von der allerbesten gutgelagerten weissen Olivenölseife zu verwenden. Die fertig geputzten und gezwirnten Garne werden in einer warmen Seifenlösung (20 bis 25 Proc. weisse Seife) abgeschwenkt, von Hand ausgedrückt und in der Centrifuge ausgewunden. Hierauf werden die Stränge neuerdings in einem warmen Wasserbade ohne Seife ausgeschwenkt und zum zweiten Male in der Centrifuge ausgewunden. Nach diesem werden die Garnstränge an Stangen getrocknet.

Zum Reinigen der Kleiderstoffe mit Benzin legt man dieselben nach H. Bornemann (D. R. P. Nr. 67 239) ohne vorheriges Bürsten oder Reiben in eine rotirende Waschmaschine, setzt zur Grösse von Gries zerkleinerten Marmor oder Sand in etwa dem gleichen Gewichtsverhältniss hinzu, benetzt das Gemisch mit Benzin oder Benzol und erhält es einige Zeit in einfach oder vor- und rückwärts drehender Bewegung. Erst dann werden die Stoffe wie üblich durch ein Bad von reinem Benzin oder Benzol gespült.

Selbstentzündung in Benzinwäschereien führt M. Richter[2]) auf Elektricitätsentwicklung zurück.

Untersuchung von Hanfseilen auf deren Festigkeitseigenschaften bespricht eingehend B. Kirsch[3]).

## Bleicherei.

Breitwaschmaschine. Nach C. Blaschka[4]) (D. R. P. Nr. 68 545) wird der Waschprocess dadurch beschleunigt, dass das Gewebe zwischen Flottenbehälter und Quetschwalzenpaar in ausgebreitetem und gespanntem Zustande durch eine geriffelte Platte und eine oder mehrere auf dieser hin- und herrollende Walzen, deren Oberfläche geriffelt oder auch glatt ist, einer mechanischen Bearbeitung unterworfen wird. — Waschmaschine von Ch. Flori (D. R. P. Nr. 67 279). — Garnwaschmaschine von Gebr. Sulzer (D. R. P. Nr. 67 963).

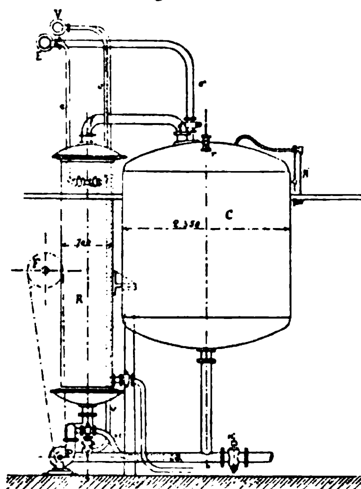
Bleichkessel von Scheurer-Rott ist mit Vorwärmern für die Beuchflüssigkeit versehen. Sie treiben die Beuchflüssigkeit mittels einer Pumpe aus dem unteren Theil des Waarenkessels durch ein System von Röhren in die Höhe, welche, in einem starken, gusseisernen Cylinder eingeschlossen, die Flüssigkeit wieder in den oberen Theil des Waarenkessels gelangen lassen. Der Dampf tritt in diesen Vorwärmer $R$ (Fig. 147) aus dem Leitungsrohr $v$ ein, bestreicht die Röhren, durch welche die Flüssigkeit fliesst, erwärmt letztere also indirect. Die 30 bis 40 Röhren haben einen Durchmesser von 5 Centim., eine Länge von beinahe 4 Metern und eine Gesammtheizfläche von 30 Quadratmetern. Die Flüssigkeit kommt vom Boden des Waarenkessels $C$, cirulirt durch ein unteres Verbindungsrohr und durch die Heizröhren des Vorwärmers $R$ und gelangt durch das obere Verbindungsrohr $fg$ wieder in den Waarenkessel. Um rascher auf die Temperatur zu kommen, kann bei Beginn der Operation auch offener Dampf durch das Dampfrohr $v'$ direct in die Flüssigkeit geleitet werden. Ist das Kochen zu Ende geführt, so lässt man in den Theil des Vor-

1) Dingl. 288 S. 190.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 218.
3) Mittheil. des technol. Gewerbemus. in Wien 1893 S. 287.
4) Bullet. de Mulhouse 1893 S. 82; Leipziger Monatsschrift f. Textilind. 1893 S. 294.

wärmers, welcher die Röhren umgibt, kaltes Wasser einlaufen, um die Flüssigkeit, währenddem die Pumpe weiterarbeitet, in Zeit von einer Stunde abzukühlen.

Nach einem Bericht von Levy ist der Vorwärmer oder Röhrencylinder *R* in der Fabrik von Scheurer-Rott bei Kochkesseln für 3000 Kilogrm. und für 2000 Kilogrm. Baumwollgewebe, in welchem mit 2 Kilogrm. Druck gearbeitet wird, eingeführt. Erstere Waarenkessel haben einen äusseren Durchmesser von 2,4 Meter und eine Gesammthöhe von 4,1 Meter, letztere einen äusseren Durchmesser von 2,35 Meter und eine Gesammthöhe von 2,8 Meter. Die Röhrencylinder *R* der grösseren Kessel haben einen inneren Durchmesser von 0,8 Meter, ferner, ohne Boden- und Deckelwölbung eine Höhe von 3,7 Meter, und enthalten 40 Röhren von 54 Millim. lichter Weite bei einer Länge von 3,56 Meter. Die Bedienung des Apparates beginnt immer mit der indirekten Erwärmung der Kalklauge, bei offenem Beuchkessel *C*, wobei der Hahn des Dampfrohres *v* langsam zu öffnen ist. Würde man sogleich direkten Dampf aus dem Rohr *v'* in die Beuchflüssigkeit einströmen lassen, so könnte dies der Pumpe *P* und den Röhren *t* Schaden zufügen. Ist dann der Beuchkessel geschlossen, so erwärmt man erst, um schneller zum Kochen zu kommen, die Flüssigkeit innerlich und äusserlich mit Dampf, bis man einen Druck von 2 Kilogrm. erreicht hat, worauf man den Dampf nur noch in den Raum zwischen dem Mantel und den Röhren des Cylinders *R* eintreten lässt. Nach sechsstündigem Kochen bei dem angegebenen Druck lässt man die Kalklauge aus dem Beuchkessel durch den Hahn *n* fortlaufen und füllt den Kessel und die Röhrencylinder aus den Wasserrohren *e* und *e'* wiederholt mit kaltem Wasser, bis die im Kessel liegenden Stücke erkaltet sind. Die darauffolgende Sodalauge wird, nur durch Einlassen des Dampfes in den Cylinderraum *R* erwärmt, welcher die Sioderöhren umgibt. Sonst wird wie bei der Kalklauge verfahren. Nach neunstündigem Kochen bei einem Druck von 2 Kilogrm. wird die Sodalauge abgelassen, der Kessel mit kaltem Wasser gefüllt und von Neuem bei 1 Kilogrm. Druck zum Kochen gebracht, während die Pumpe fortwährend in Thätigkeit ist. Schliesslich füllt man den Beuchkessel und Vorwärmer *R* mehrmals mit kaltem Wasser, wie nach der Kalklauge, und entleert beide durch den Hahn *n*. Sollte die Pumpe aus irgend einem Grunde vorübergehend den Dienst versagen, so zeigt das Kontrolmanometer und das Sicherheits-

Fig. 147.



ventil auf dem Kochkessel sogleich einen höheren Druck an, z. B. von 3 Kilogrm., welcher aber bei erneuter Thätigkeit der Pumpe sofort wieder auf 2 Kilogrm. zurückgeht. Wenn 100 Meter Waare in einem gewöhnlichen Beuchkessel 14 Kilogrm. Steinkohle verbrauchen, so reducirt diese Einrichtung von Scheurer-Rott & Co. den Kohlenverbrauch auf 9 bis 10 Kilogrm. für 100 Meter Stoff oder ungefähr auf 1 Kilogrm. Steinkohle für 1 Kilogrm. Bleichgut einschl. Trocknung und Dampfkraft.

Zum Bleichen von Baumwollgarn in Kötzern oder Spulen bleicht man nach F. Breinl und H. Karrer (D. R. P. Nr. 69 733) das Garn mit Hülfe von Chlorgas und leitet das in einem Gefässe überschüssig vorhandene Chlorgas durch Wasserdruck in das nächste Gefäss und von diesem wieder weiter, so dass ein Verlust an Chlorgas sowie eine Belästigung der Arbeiter durch dasselbe vollständig vermieden wird. Man benutzt hierzu zwei oder mehr neben einander stehende Gefässe, welche die Garnspulen aufnehmen und durch Rohrleitungen mit einem Chlorentwickler und einem erhöhten Wasserbehälter verbunden sind.

Bleicherei und Appretur baumwollener Wirkwaaren und Garn wird besprochen [1]).

Bleiche wollener Garne. F. Schwendy [2]) empfiehlt die Schwefelräume durch Thonrohr mit dem Fabrikschornstein zu verbinden, um nach beendigter Bleiche die überschüssige Schwefligsäure abzusaugen. Es ist nicht gebräuchlich, die Waare noch zu entschwefeln, die Garne leiden dadurch in ihrem äusseren Ansehen; einfaches Spülen vermag den Schwefelgeruch nicht zu beseitigen, selbst ein Sodabad mit nachfolgendem Spülen genügt nicht. Sicher wird der Schwefelgeruch entfernt, wenn man, wie Lunge vorschlägt, die Waare auf ein Bad mit Wasserstoffsuperoxyd nimmt; hier wird die Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt, die sich leicht durch Spülen fortschaffen lässt. — Das beste Bleichmittel ist Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd. — Die Herstellung von nicht angeblautem Weiss, Gelbweiss oder Crêmeweiss macht keine Schwierigkeiten. Das Garn wird in einem fetten, lauwarmen Seifenbade, dem etwas Soda zugesetzt ist, vorgewaschen, geschleudert, geschwefelt und getrocknet. Das Bad soll so in der Seife sein, dass es gut schäumt und den Schaum noch längere Zeit nach dem Umrühren hält. Das gleiche Bad kann man für etwa 6 Partien verwenden, indem natürlich jedes Mal etwas Seife und Soda nachgegeben werden muss. Ein längeres Benutzen des gleichen Bades ist nicht empfehlenswerth, da sonst das Weiss nicht klar genug aus dem Schwefel kommt. Rechnet man 5 Pack = 25 Kilogrm. für jede Partie, so würde man also 30 Pack fertigstellen können, ehe das Bad erneuert werden müsste. Handelt es sich um Mohair oder Garne, die eine stärkere Drehung haben, wie Gobelin oder Crewel, oder um Streichgarn, so ist eine bedeutend schärfere Vorwäsche nöthig; das

1) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 329 u. 1246.
2) Färberztg. 4 S. 389.

nächst hervorzuheben, dass dabei ein eigentliches Mustern ausgeschlossen ist. Die verlangten Nüancen sind zahlreich, das Ziel kann je nach dem Grundton des vorliegenden Garnes einmal durch geringeres, das andere Mal durch stärkeres Anblauen erreicht werden. Hierüber kann nur die Erfahrung entscheiden. Das Garn wird zunächst, wie beim Gelbweiss, vorgewaschen und kommt dann, nachdem ohne zu spülen ausgeschwungen ist, auf das Färbebad. Dasselbe ist wiederum ein Seifenbad mit etwas Soda, Temperatur schwach lauwarm. Als Bläue benutzt man Methylviolett 5 B extra, das sorgfältig aufzulösen ist. Wichtig ist, dass das Bad richtig in der Seife ist, denn davon hängt die Egalität ab. Ist das Bad zu mager, so wird das Weiss unegal; ist es zu fett in der Seife, so zieht das Methylviolett nicht. Nun ist aber wohl zu beachten, dass etwaige Unegalität erst nach dem Schwefeln, wenn es zur Aenderung zu spät ist, sichtbar wird. Man färbt bei einer Temperatur von höchstens 35°, die für alle Garnsorten die gleiche ist. Dreimaliges Umziehen genügt. Ist das Bad richtig in der Seife, so muss das Garn nach dem dritten Ziehen „schwimmen". Schwimmt es nicht, dann ist das Bad zu mager, schwimmt es früher, ist es zu fett.

Nachappretur baumwollener Waaren. Nach E. Weiler[1]) besteht die Appreturmasse meist aus in Leimwasser gekochter Stärke oder Dextrin. In vielen Appreturanstalten wird auch Pflanzenleim allein oder in Verbindung mit einer der genannten Stoffe verwendet. Im Allgemeinen ist die Wahl nur eine Preisfrage, weil die hier in Betracht kommenden Gewebe so schwach gummirt werden, dass die Sonderwirkungen der einzelnen Substanzen nicht hervortreten. Zum Geschmeidigmachen und späterer Erzielung von Glanz fügt man etwas Glycerin oder Paraffin hinzu, für Exportwaaren ausserdem Substanzen mit antiseptischer Wirkung. Als solche leistet eine Mischung von 100 Th. Chlormagnesium und 10 Th. Chlorzink gute Dienste. Der Leim wird mit kaltem Wasser so lange stehen gelassen, bis er vollständig zu Gallert aufgeweicht ist. Dann kocht man ihn auf und giesst die vorher mit möglichst wenig Wasser zu gleichförmigem Brei angerührte Stärke oder Dextrin unter fortwährendem Umrühren hinein. Paraffin setzt man in Stücken zu, Chlormagnesium und Chlorzink als concentrirte Lösungen. Pflanzenleim wird, allein angewendet, mit wenig kaltem Wasser angerührt und dem kochenden Wasser unter Umrühren zugesetzt. In Verbindung mit Leim, Stärke oder Dextrin, wenn deren Lösungen kochen. Nicht zu vernachlässigen ist das Rühren. Dasselbe kann unterlassen werden, wenn man mit directem Dampf kocht, weil dieser das Durcheinanderwerfen der Massen selbst besorgt. Hat sich Alles gleichmässig vermischt, so wird noch so viel kochendes Wasser zugesetzt, dass die Masse auch nach dem Erkalten flüssig bleibt. Wenn gummirt werden soll, beschickt man den

1) Färberztg. 4 S. 161 u. 252.

erwärmt auf 32 bis 38°, rührt um und lässt die Waare du
werden dann die verschiedenen Maschinen beschrieben.

## Färberei und Zeugdruck.

**Apparate und Maschinen.** Der Dämpfapparat Schulze (D. R. P. Nr. 66691) ist zum Zwecke der Beha Materials im Vacuum oder unter Druck und Imprägnirens de einer Luftpumpe und einer geeigneten Zuführvorrichtung a die dem Luft- oder Dampfstrom das Imprägnirungsmittel vor tritt in den Kessel beimischt. Ein Auflösen und Verwirren handlung befindlichen Garnsträhne wird dadurch vermi dieselben über zwei parallele, durch Lenker verbundene, geg verschieb- und feststellbare Garnträger gespannt werden.

Garn-, Wasch-, Bleich- und Färbemaschin Spenzer (D. R. P. Nr. 66176) ist mit waagrechten Garnträge

Maschinen zum ununterbrochenen Trock Dämpfen echt anilinschwarz zu färbender Gar von Cops, Bobinen, Kötzern und dergl. von C. Schnürc Nr. 66303). Das Garn wird auf eine mit Spitzen, Klammern besetzte, aus an ihren langen Seiten gelenkig mit einander v Schienengliedern gebildete Kette aufgesteckt, von dieser Kette Wege durch einen Trocken- und Dampfraum geführt und aus letzteren wieder von der Kette abgenommen.

Die Maschine zum Ausfärben von Seide und Garnen in Strähnen von G. Richter (D. R. P. Nr. 7 dadurch gekennzeichnet, dass die in Drehung zu versetzen vorrichtungen für die Strähne im Maschinengestell verschob der Stellung der einzelnen Bottiche angepasst, die getrennt vo aufgehängten Strähne also auch in einen und denselben Färbe getaucht werden können.

Vorrichtung zum Beizen und Färben von St garn von O. Graf und F. Geissler (D. R. P. Nr. 69549 Sämmtliche Unterstücke sind in einem gemeinsamen Rahme welcher beim Eintauchen der Strähne in die Flotte sich auf de Bottichs stützt und die Strähne in der Flotte frei hängen lässt, ziehen der Strähne bis über den Spiegel der Flotte aber mit wird und die Strähne streckt, während das Umdrehen dersel nommen wird.

Garnträger für Färbereizwecke von G. W. Holzbor Slater (D. R. P. Nr. 70284).

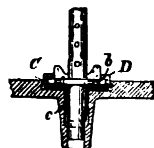
Färbemaschine für Garnsträhne mit durch K bewegten Garnträgern. Nach D. Candelone di Carlo un Rocca (D. R. P. Nr. 67575) werden die Garnträger durch zw paare bewegt. Das sichere Ueberführen der Träger aus dem ein

paar in das andere erfolgt dadurch, dass die mit dem einen Kettenpaar ankommenden Garnträger zwecks Uebertritts in die Glieder des anderen Kettenpaares einen Fallschieber öffnen müssen, der sich unmittelbar nach dem Durchgang eines Garnträgers wieder schliesst und so ein Herausfallen des letzteren aus den ihn mitnehmenden Kettengliedern verhindert. Das Umziehen der Garnsträhne wird durch drehbar an dem Maschinengestell gelagerte Hebel bewirkt, welche unter Vermittelung von Federn, Gewichten o. dergl. sich bei Ankunft der Garnträger unter das freie Ende derselben legen und die letzteren derart in Umdrehung versetzen, dass das Gespinnst um eine der Breite des Garnträgers entsprechende Strecke fortbewegt wird.

Zum Färben und Bleichen von Garn werden nach J. Herzfeld und H. Stommel (D. R. P. Nr. 67 332) die Garnkörper in cylindrische Hülsen mit aufgeschraubtem Deckel eingeschlossen, in welchen Gummiringe die Kötzer freischwebend erhalten.

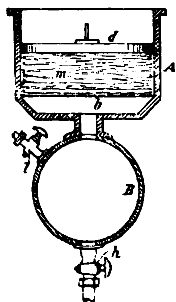
Vorrichtung zum Abdichten von Kötzerspindeln bei Färbemaschinen u. s. w. von R. Shaw (D. R. P. Nr. 70 670). Eine mit rohrähnlichem Ansatz *c* (Fig. 148) versehene Gummischeibe *C* wird an der Tragplatte festgelegt. Dieselbe umgibt die Kötzerspindel nur lose, so dass letztere ohne die Dichtungsscheibe abgenommen werden kann und somit diese geschont wird, während bei auftretendem Druck unterhalb der Tragplatte der rohrähnliche Ansatz *c* sich fest an die Spindel legt und einen luft- und wasserdichten Abschluss bewirkt. Die Festlegung der Dichtungsscheibe *C* erfolgt durch eine in die Tragplatte eingeschraubte Ueberwurfmutter *D*, welche mit einem an der Spindel sitzenden, entsprechend gestalteten Flantsch *b* einen Bajonnetsverschluss bildet.

Fig. 148.




Apparat zum Färben, Waschen u. s. w. von Garnen und Fasermaterial. Nach G. A. Greeven (D. R. P. Nr. 67 716) wird das lose aufgeschichtete Material mit der zur Anwendung kommenden Flüssigkeit berieselt bezw. getränkt, die Flüssigkeit nach genügender Einwirkung abgelassen und schliesslich mit Hülfe des atmosphärischen Druckes ausgepresst. Der Apparat besteht aus einem Gefäss *A* (Fig. 149), in welchem unten ein zur Aufnahme des Fasermaterials *m* dienender, durchlöcherter Boden *b* angeordnet ist, einem mit dem Gefäss *A* verbundenen Behälter *B*, welcher unten mit einer Ablassvorrichtung *h* und oben mit einem Lufthahn oder Ventil *l* versehen ist, und einem im Gefäss *A* gegen dessen Wandung luftdicht abschliessenden Deckel *d*, welcher nach Ablassen der Flüssigkeit durch Aussaugen gegen das Material angedrückt wird und die noch in demselben haftende Flüssigkeit auspresst.

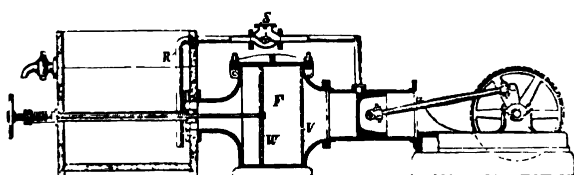
Fig. 149.



Vorrichtung zum absatzweisen Färben von Faserbändern. Nach J. F. Leclercq (D. R. P. Nr. 67 729) werden die Vliessbänder durch ein aus einer cannelirten und glatten Walze bestehendes Farbwalzenpaar gezogen, dessen cannelirte Walze aus Metall oder anderen harten Stoffen besteht, während der Ueberzug der Farbwalze aus Kautschuk, Guttapercha, Tuch o. dergl. gebildet ist. Zur Ausführung des Verfahrens werden die Bänder durch rechteckige, in Schwingung versetzte Zellen geleitet, zum Zwecke, ein gleichmässiges Bändervliess zu bilden, und dieses geht in bogenförmiger Bahn durch zwei hinter einander angeordnete verstellbare Walzenpaare, so dass eine genaue und gleichmässig entsprechende Färbung beider Vliessseiten erreicht wird, während die cannelirten Walzen direct angetrieben werden, um eine gleichmässige Zuführung der Bänder zu erhalten.

Färbmaschine. Nach H. Schirp und A. Köhne (D. R. P. Nr. 68 688 u. 69 448) enthält der luftdicht verschliessbare Waarenbehälter *F* (Fig. 150) zwischen dem Färbebottich und dem Pumpencylinder auf der Pumpenseite einen feststehenden Siebboden *V* und auf der

Fig. 150.



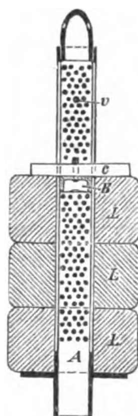

Bottichseite einen verschiebbaren Siebboden *W*, um zwischen beiden die Waare zusammenpressen zu können. Ein Rohr *R* mit eingeschaltetem Rückschlagventil *S* stellt directe Verbindung zwischen dem Pumpencylinder und dem Färbebottich in der Art her, dass während der zweiten Hubperiode des Pumbenkolbens Flüssigkeit aus dem Bottich angesaugt wird, die aber nur durch den Waarenbehälter hindurch wieder in den Färbebottich gelangen kann.

Vorrichtung zum Färben in Spulen. Nach E. Genard (D. R. P. Nr. 70 208) wird der Kolben *B* (Fig. 151 u. 152) durch einen sich auf die Spulen *L* stützenden, in zwei Längsschnitten der Spindel *A* geführten Splind *c* aufgehängt. Ein Stift *v*, welcher in die Durchlochungen der Spindel *A* passt und die Länge des Durchmesses der Spindel besitzt, hält den Kolben *B* während der Zeit, in welcher der Splind *c* entfernt ist, fest. An Stelle des Stiftes *v* kann auch ein Bolzen *t* (Fig. 152) verwendet werden, welcher in dem Kolben *B* befestigt ist und am Ende der Spindel *A* herausragen kann, woselbst er durch eine Mutter *u* oder deren Ersatz gehalten wird.

Färbeapparat für Kammzugbobinen, Wolle u. s. w. in der Hyposulfitküpe von W. Albert (D. R. P. Nr. 71 470) ermöglicht zwecks Erzielung einer möglichsten Gleichmässigkeit in der Ausfärbung,

die Entfernung der ganzen nach dem Färbeverfahren in der Waare verbleibenden Küpenflotte ohne Entfernung der Bobinen aus ihren Behältern. Zunächst wird die Flüssigkeit mittels einer in die Rohrleitung eingeschalteten Pumpe abgesaugt, sodann wird der letzte Rest von Flüssigkeit mittels Presstische abgeschieden.

Fig. 151.

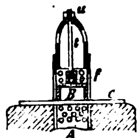



Apparat zum Bleichen und Färben von Faserstoffen von G. Hahlo (D. R. P. Nr. 66 947; vgl. J. 1892. 975).

Maschine zum Spannen, Auskochen, Brühen, Entschlichten, Entfetten, Fixiren oder Färben von Geweben der Zittauer Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 69 002). Das Gewebe wird mittels Kluppen- oder Nadelketten durch eine Kochflotte geführt und unmittelbar danach ebenfalls in gespanntem Zustand in einem Kühlbassin abgeschreckt.

Färbekufe von A. Dreze (D. R. P. Nr. 65 976) ist mit einem sich nach oben erweiternden centralen Rohr ausgestattet, in welches unten ein freier Dampfstrahl eintritt, der den Kreislauf der Flotte herbeiführt. — Färbevorrichtung von F. Mommer & Cp. (D. R. P. Nr. 65 640; vgl. J. 1892. 975.)

Fig. 152.




Schleudermaschine zum Waschen, Entfetten, Beizen und Färben von L. Hwass und J. Hulthen (D. R. P. Nr. 65 750). Die Schleudermaschine soll ein vollständiges und gleichmässiges Durchnetzen der Waare ermöglichen, und ist zu diesem Zweck mit einem Schleuderkessel mit von innen nach aussen schräg ansteigendem vollen Boden und gewünschtenfalls von innen nach aussen abfallendem Deckrand ausgestattet, was zur Folge hat, dass durch die Einwirkung der Centrifugalkraft und der in den Kessel eingespritzten Flüssigkeit ein Zusammenpressen des Materiales in senkrechter Richtung und gleichzeitig ein gegenseitiges Verschieben seiner Theile herbeigeführt wird.

Kessel mit verstellbarem Flottenvertheilkorb für Schleudermaschinen zum Färben u. s. w. Nach O. Fischer (D. R. P. Nr. 71 936) wird die Flotte wechselweise unmittelbar in Strahlen oder in fein vertheiltem Zustande dem zu bearbeitenden Material dadurch zugeführt, dass deren Flottenvertheilungskorb entweder nur die halbe Höhe der Schleudertrommel hat und lothrecht verstellt oder halbkreisförmig gestaltet ist und um die Achse gedreht werden kann.

Maschine zum Färben und Bleichen von A. Tiberghien (D. R. P. Nr. 68 982) ist mit Auspresswalze verbunden.

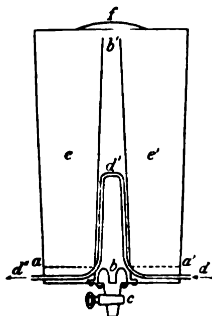
Vorrichtung zum Entwirren und Auspressen von in Flotten behandelten Faserbändern und dgl. von Piceni & Cp. (D. R. P. Nr. 65 574).

Vorrichtung zum Behandeln von Kardenbändern mit

Vorrichtung (D. R. P. Nr. 68 057) ist wesentlich zum Trock
spinnste bestimmt.

Färben baumwollener Kardenbänder. Nach A
wird in ein fassähnliches Holzgefäss ein zweiter durchlöchert
(Fig. 153) eingezogen. Von dessen Mitte führt ein nach ob
jüngendes Kupferrohr *bb'* in die Höhe. Unter *aa'* endigt dassel
stark durchbrochenen Fuss, mit welc
den Vollboden des Gefässes befestig
untere lichte Weite beträgt 20 Centim
10 Centim. Am Boden ist ein St
Hahn angebracht. Unterhalb *aa'* tritt
rohr *dd'd''* ein, steigt in einem Boge
des Rohres *bb'* bis zu dessen halbe
und mündet auf der entgegengese
unterhalb *aa'* aus. Der Raum *ee'* wird
nen Bobinen ohne Anwendung von
schickt. Hierauf wird Wasser zugela
*bb'* etwas calcinirte Soda zugegebe
Dampf geöffnet. Das sich erwärm
schliesslich kochende Wasser tritt

Fig. 153.




durch die Löcher des Bodens *aa'* in die Bobinen, zum weita
Theil steigt es aber in *bb'* in die Höhe, bricht sich an der Bl
wird von dieser über das Material vertheilt, dringt durch diese
wieder in den Kochraum, von wo es den Kreislauf von Neu
Die zugesetzte Soda hat den Zweck, die von der Spinnerei he
Fett- oder Oeltheile, sowie alle sonstigen Verunreinigunger
Nach $^1/_2$ bis 1stündigem Kochen lässt man die Flotte durch *c*
nach, beschickt mit Wasser und durch *bb'* mit der Hälfte
wendigen, in Wasser gelösten Farbstoffmengen und treibt zu
$^1/_2$ Stunde kochen, die andere Hälfte Farbstoffe zusetzen, aberm
Hierauf wird gemustert.

Rotirende Spiral-Spann-, Trocken- und Oxy
maschine mit selbsthätiger Einführung der Waare der
Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 70 197). Eine selbstth
und Abnadelung bezw. Auf- und Abkluppung der Waare wir
ermöglicht, dass bei Beginn der Arbeit die beiden Nadel- oder
spiralen in zwei symmetrisch gegen einander angeordneten Ke
liegen, die während der Aufspannung der Waare (von innen na
selbstthätig und stetig in flachere Kegelflächen und schliesslich
Flächen übergehen. Zwischen diesen wird die eine Spiralfläch
Waare gleichmässig angespannt, getrocknet und schliesslich
umgekehrter Weise abgezogen, derart, dass nach vollendetem
Anfangsstellung der Spiralen wieder hergestellt wird.

1) Färberztg. 5 S. 2.

sehr grosser Musterrapporte durch ein gelochtes Band oder eine Gliederkette ersetzt, welche sich entsprechend dem Musterrapport beliebig verlängern lässt und über zwei Trommeln geführt wird, von welchen die eine auf einem Wagen gelagert ist, der zwecks Anspannens des Mantels oder der Kette auf einer gezahnten Schiene fortbewegt werden kann.

Walzendruckmaschine von F. du Closel & Blanc (D. R. P. Nr. 65 520 u. 70 172). Die Bewegung des Gewebes erfolgt durch eine Stachelwalze, welche, um den durch die Reliefdruckwalzen aufgetragenen Druck nicht zu beschädigen, beständig durch Reinigungswalzen in sauberem Zustand erhalten wird.

Maschine zur Erzeugung von groben, unregelmässig geschmierten oder geklexten Mustern auf Geweben von J. V. Hulme (D. R. P. Nr. 67 651 u. 71 663). Zur Unterbrechung des Musterdrucks durch Querkanten oder Streifen sind unter dem Gewebe durchgehende Stangen angeordnet, welche abwechselnd vermittels der versetzten Knaggen von endlosen Ketten und Hebel gehoben werden, um das Gewebe von der Musterwalze abzuheben und auf eine Kantendruckwalze aufzulegen und dann wieder den vorigen Zustand herzustellen. Zur Erzeugung weisser Querpartien kann auch die Kantendruckwalze nebst Zubehör weggelassen werden.

Indigo-Färbemaschine für mit Schutzpappe (Reservage) bedruckte Stoffe von G. Jentsch (D. R. P. Nr. 68 823). Behufs Erzielung einer gleichmässigen, die Schutzreservagen oder Pappen nicht beeinflussenden Spannung des Stoffes erhält ein Theil der Leitungswalzen mit Hülfe eines besonderen äusseren Seilantriebes eine dem Zeugbaum entsprechende Umdrehung, während die nicht angetriebenen Leitwalzen durch spiralförmige Umwickelungen zu Breithaltewalzen hergerichtet sind, welche den Stoff gegen Verschieben oder Verziehen schützen.

Graviren der Druckwalzen beschreibt J. Mullerus [1]).

Vorrichtung zur Vorappretur von Geweben von F. Wylack (D. R. P. Nr. 68 966). — Das Appretiren der seidenen und halbseidenen Gewebe bespricht J. B. Weckerlin [2]). — Einspännmaschine von E. Fischer (D. R. P. Nr. 71 736).

Zur Herstellung glatter Muster in gerauhten Stoffen werden nach G. Laveissiere und G. Chamont (D. R. P. Nr. 71 480) die Stoffe durch Anwendung einer Schutzappretur an bestimmten Stellen der Wirkung der Rauhmaschine entzogen.

Musterplatten zur Herstellung von gemustertem Plüsch von A. Lehmann (D. R. P. Nr. 65 079, 71 612 und 71613). — Musterschneidemaschine für sammtartige Stoffe von

1) Färberztg. 4 S. 369.
2) Oesterr. Wollenind. 1893 S. *271.

Mengers & Söhne (D. R. P. Nr. 71 735). — Vorrichtung zum Aufschneiden der Flornoppen von sammtartigen Geweben von O. Petersen (D. R. P. Nr. 70 404). — Herstellung vertiefter Muster auf Plüsch nach K. Just (D. R. P. Nr. 68 731). — Gassengmaschine von M. R. Jahr (D. R. P. Nr. 67 445).

Muldenpresse von E. Gessner (D. R. P. Nr. 71 699). — Vorrichtung zum Heisspressen von Geweben von Th. Illingworth (D. R. P. Nr. 71 524). — Stampfkalander von F. Gebauer (D. R. P. Nr. 67 496). — Plättmaschine für Gewebe von F. Baldwin (D. R. P. Nr. 67 497).

Rauhmaschine für baumwollene Wirkwaaren zur Erzeugung einer lederartigen Oberfläche von A. Aurich (D. R. P. Nr. 70128) ist mit zwei rotirenden Trommeln ausgestattet, auf deren einer Glasstreifen angebracht sind, deren Kanten die Maschenbogen ebenen, die Fasern aufrauhen und letztere kürzen, während eine zweite rotirende Trommel mit durch Riffelung angriffsfähig gemachten schmiedeisernen Walzen nur das Rauhen besorgt.

Vorrichtung zum Spannen von Geweben von R. Schmidt (D. R. P. Nr. 71 651). — Streifenschneidemaschine von H. Eversmann (D. R. P. Nr. 70498). — Maschine zum wellenförmigen Legen von wollenen Geweben, Bändern u. dgl. von H. Dickerhoff (D. R. P. Nr. 69 788 und 70 378).

Maschine zum Entwirren von Bändern u. dgl. von H. Kikuth (D. R. P. Nr. 67 238).

Die Maschine zur Herstellung von Glanzgarn (Eisengarn) direkt von gefärbten Cops von G. Young und E. Linkenbach (D. R. P. Nr. 67 251) wird gekennzeichnet durch einen mit Quetschwalzen ausgerüsteten, Gummi, Dextrin oder Stärkemittel enthaltenden Bottich, eine aus Spannwalzen und Bürstenwalzen bestehende Polirvorrichtung und ein Kreuzriet. Diese Theile sind derart verbunden, dass die von den Cops kommenden Fäden bei ihrem Durchgang durch die Maschine nach einander mit Appreturmasse imprägnirt, durch die Bürstenwalzen von oben und unten polirt und nach dem Durchgang durch das Kreuzriet direct auf den Kettbaum oder Scheerrahmen oder auf Kettspulen aufgewickelt werden können.

**Beizen.** Die Bestimmung der zur Fixirung von Gerbsäure auf der Baumwollfaser nöthigen Menge Brechweinstein bespricht H. Falke[1]). Es wurden z. B. in 8 Reagensröhren je 5 Kubikcentim. einer Tanninlösung 1 : 25, also 200 Milligrm. Tannin gegeben und mit je 10 Kubikcentim. einer 10procentigen Lösung von essigsaurem Natron versetzt. Hierauf wurden der Reihe nach verschiedene Mengen Brechweinstein in Lösung aus einer Bürette einfliessen gelassen und jedesmal sofort gut umgeschüttelt. Nach 15 Minuten langem Stehen wurden die Proben filtrirt und die eine Hälfte der Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser, die andere mit Eisenvitriol versetzt:

1) Färberztg. 4 S. 226.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| reaction . . . . . | — | — | — | — | Spur gelb | Spur gelb | orange | orange |
| Eisenvitriolreaction . | dunkel-blau | dunkel-blau | schwach dunkel-blau | Spur blau | — | — | — | — |

Es geht daraus hervor, dass 200 Milligrm. Tannin etwa 90 Milligrm. Brechweinstein verbrauchen. — Falke meint, dass im Allgemeinen viel zu grosse Mengen Brechweinstein zum Fixiren von Gerbsäure auf der Baumwollfaser verwendet werden; er schlägt daher vor, nach folgenden Verhältnissen zu arbeiten:

| | Tannin | | Sumachextract | Brechweinstein |
|---|---|---|---|---|
| Gebeizt mit | 2 Proc. | bezw. | 6 bis 8 Proc. | 0,45 bis 0,50 Proc. |
| | 3 " | " | 9 " 12 " | 0,60 " |
| | 4 " | " | 12 " 16 " | 0,70 " |
| | 5 " | " | 16 " 20 " | 0,80 " |
| | 6 " | " | 20 " 25 " | 0,90 bis 1,0 " |

Bisweilen wird mit sehr hartem kalkhaltigem Wasser gearbeitet, welches mit Brechweinstein eine milchige Trübung erzeugt. In solchen Fällen muss freilich das ausgefällte, unwirksam gewordene Antimonsalz durch einen etwas höheren Zusatz von Brechweinstein ersetzt werden. Die vorgeschlagenen geringen Mengen von Fixirmitteln beeinträchtigen in keiner Weise die Echtheit der Färbungen; es wurde die Bemerkung gemacht, dass leicht aufziehende Farbstoffe sich gleichmässiger färben, wenn mit der rationellen Menge Antimonsalz fixirt wurde, als wenn mit starkem Ueberschuss desselben. Ein noch wichtigerer Grund aber für Innehaltung dieser Verhältnisse scheint in der Giftigkeit der Antimonsalze zu liegen. Es gibt Färbereien, welche an fischreichen Flüssen gelegen sind und in denen man die Brechweinsteinbäder nicht aufbewahren kann, weil sie nicht regelmässig gebraucht werden. Obgleich nun solche antimonhaltige Abwässer, wenn man sie in die Flüsse laufen lässt, einen sehr beträchtlichen Schaden nicht werden anrichten können, so ist es doch sicher im Interesse der Oeffentlichkeit, derartige giftige Zufuhren thunlichst zu vermeiden. Und dies kann leicht geschehen, wenn man dem Bade eben nur so viel Brechweinstein zusetzt, als die mit Tannin gebeizte Baumwolle zu binden vermag. — Ganswindt[1]) macht auf seine bez. früheren Arbeiten aufmerksam.

Zuckerverbindungen des Aluminiums, Eisens und Chroms als Beizen. R. H. Pickles (D. R. P. Nr. 71 677) setzt zur Lösung einer Erdkali-Zuckerverbindung (des Calciums, Baryums, Strontiums, wie etwa $C_{12}H_{22}O_{11} . 2CaO$ oder $C_{12}H_{22}O_{11} . 3CaO$) das Sulfat des betreffenden Metalles, wobei Erdkalisulfat unter Bildung der Zuckerverbindung des Metalles ausgefällt wird. Zur Bildung der Kalkzuckerverbindung z. B. wird aus Zucker, Syrup, Melasse od. dergl. eine Lösung von etwa

1) Färberztg. 4 S. 263.

trächtlichem Maasse Wärme entwickelt, was ein ferneres ]
Mischung unnöthig macht. Zur Herstellung der Thonerde
bindung fügt man zu dem Zuckerkalk Aluminiumsulfat, v
man 9 Th. auf 8 Th. Zucker rechnet. Wird eine basischere
bindung beabsichtigt, so verwendet man statt 9 Th. 11 Th.
sulfat und macht vorher durch Zusatz von $^1/_3$ Th. Kalk
basisch. Soll Eisenoxydul-Zuckerverbindung hergestellt wer
wendet man statt der angegebenen Menge Thonerdesulfat 1
vitriol, und zur Herstellung der Eisenoxyd-Zuckerverbindu
sprechende Menge Ferrisulfat; für die Chromoxyd-Zucke
benutzt man statt dessen etwa 10 bis 12 Th. Chromoxydsul
äquivalente Menge Chromalaun, je nach dem Gehalt dieser
Schwefelsäure.

Chromfluorid in Färberei und Zeugdruck
Köpp & Cp. (D. R. P. Nr. 70 278 und 70 282). Um mit
fluoriden in den in der Färberei üblichen Kupfergefässen a
können', setzt man den Farbbädern geringe Mengen Chromsä
saure Salze oder Wasserstoffsuperoxyd zu. Ohne diese Zus
sich auf der Gewebefaser Chromoxydhydrat und Kupfero
welches den Ton der Farbe ungünstig beeinflusste und dal
führung der Chromfluoride in die Färberei sehr hinderlich w
Anwendung der Chromfluoride die üblichen kupfernen G
Färberei vor Auflösung zu schützen, kann man auch in das
Metall einbringen, welches elektropositiver ist als das Kupfer, a
das Gefäss besteht, z. B. Blei, Zinn, Zink, Eisen, Aluminium,
So lange noch die kleinste Menge von diesen Metallen vorhand
nicht eine Spur Kupfer in Lösung, sondern die anderen Met
angegriffen und aufgelöst; dies ist aber beim Färben nicht hi
die entstehenden Salze ihre Oxyde an die Faser nich
so lange noch die kleinste Menge Fluorchrom im Bade vor
(vergl. J. 1888. 514).

Uranbeizen. Nach E. Odernheimer[1]) wird du
mittels einer heissen Oberfläche auf Geweben, welche mit
eines Uransalzes getränkt sind, Orangegelb festhaftend au
fixirt. Die Intensität dieser schönen goldglänzenden Färbung
wohl von der Concentration der Lösung, als auch von der Hö
gewendeten Temperatur ab. Um eine schöne Färbung zu erzi
man ziemlich concentrirte Lösungen verwenden. Ein Bad,
Liter 14 Grm. Urannitrat enthält, liefert orangegelbe, verdünntere
mehr strohgelbe Farben. Wendet man concentrirte Lösungen a
die Faser stark angegriffen. Die Entstehungstemperatur der ge
liegt um mehrere Grade höher, als die des Goldpurpurs. Verdün

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 311 u. 731; Färberztg.

saures Natron tief orangegelbe bis orangerothe Färbungen erzeugen. Die Gelbfärbung der Faser durch Uransalze, unter der Einwirkung eines heissen Eisens beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Uranoxydhydrat. — Braune Farben entstehen, wenn man die in einer Lösung von Urannitrat oder Uranacetat erwärmten Gewebe mit Ferro- oder Ferricyankaliumlösung erhitzt. Diese je nach der Concentration der Lösung und der Dauer der Erwärmung von hellem Chocoladenbraun bis zu dunklem Rothbraun wechselnden Färbungen sind Ferricyan- bez. Ferrocyanuranylverbindungen. In der Nüance ähnliche und unter sich wenig verschiedene Farben entstehen durch Einwirkung von Gallussäure, Tannin, Pyrogallussäure, Catechu, Sumach u. dgl. oder Hydrochinon. Wolle färbt sich etwas dunkler als Seide, Baumwolle wird dagegen nicht gefärbt. Während das mit Ferro- und Ferricyankalium hergestellte Braun von Alkalien und Seifenlösung ziemlich rasch entfärbt wird, aber gegen Säure widerstandsfähig ist, sind umgekehrt die mit Gallussäure u. dgl. erhaltenen Färbungen gegen Alkalien unempfindlich, werden aber durch Säuren zerstört. Alkalien stellen aber die ursprüngliche Farbe fast vollständig wieder her. Die braunen Farben haben eine grosse Aehnlichkeit mit den durch Kaliumbichromat und gerbstoffhaltigen Körpern erhaltenen Färbungen. Die uransauren Salze wirken in diesem Falle wie die Bichromate, welchen sie in der Constitution gleichen. — Schützenberger vertritt in seinem Werke über die Farbstoffe mit Heckmann die Ansicht, dass bei dieser Oxydation durch chromsaure Salze keine lackartigen Verbindungen des reducirten chromsauren Salzes mit den oxydirten Substanzen entstehen, wie Schlumberger annimmt, sondern dass das Chromoxyd nur mechanisch mit den braunen Substanzen vermischt sei. Wäre diese Ansicht von Schützenberger die richtige, so müssten die in ihrer Oxydationswirkung ähnlichen uransauren Salze unter denselben Bedingungen auch vermuthlich die gleichen Produkte liefern. Dies ist aber nicht der Fall. Die durch Oxydation mit Kaliumbichromat erhaltenen braunen Farben unterscheiden sich schon auf dem Gewebe durch ihre absolute Echtheit gegenüber den mit Uransalzen dargestellten Färbungen, welche zwar gegen Alkalien beständig sind, aber durch Säuren verändert werden. Vergleicht man beide in Substanz, so treten auch bedeutende Unterschiede in der Nüance und in den Löslichkeitsverhältnissen hervor. Beim Glühen hinterlassen die einen Verbindungen Chromoxyd, die anderen Uranoxyd. Um etwa mechanisch beigemengtes Uranoxyd zu entfernen, wurde der gut ausgewaschene Niederschlag vor dem Glühen mit concentrirter heisser Salzsäure mehrmals ausgezogen, was sich allerdings bei den Chromverbindungen nicht anwenden lässt, da sich der Niederschlag in Salzsäure auflöst. Das ganze Verhalten der braunen Körper weist darauf hin, dass kein mechanisches Gemenge, sondern eine wirkliche Verbindung des Urans und Chroms mit den gerbstoffhaltigen Substanzen vorliegt. — Die Verwendung der Uransalze als Beize für Farbstoffe ist nicht hervorragend; besonders gelang es nicht mit Hülfe von Uransalzen ein schönes Anilin-

schwarz auf der Faser zu erzeugen. Von etwa 200 untersuchten Farbstoffen wurde nur bei folgenden eine Veränderung der Nüance oder die Bildung eines Farblackes mit Uransalzen beobachtet.

Anilinfarbstoffe: Rosanilin (para), dunkelrothe Fällung; Dahlia auf Wolle, dunkelblau und bedeutend echter als auf ungebeizter Faser; Methylgrün, Stich in's Schwarze; Fuchsin, dunkelrothe Fällung.

Phtaleïnfarbstoffe: Fluoresceïn, Färbung und Fällung orangegelb; Eosin, Färbung gelbroth, Fällung dunkelroth; Rhodamin, Farblösung wird durch Zusatz von Uranacetat in durchfallendem Lichte blau, in auffallendem roth und nach einiger Zeit setzt sich ein blauer Niederschlag ab.

Azofarbstoffe: Congoroth, Färbung rothschwarz; Diaminroth, braunrothe Fällung; Chrysamin, orange, Fällung braunroth; Tuchorange, dunkelorange. Benzoorange, dunkelbraun; Bismarckbraun, Fällung dunkelbraun; Diamantgelb, dunkelgelb.

Alizarinfarbstoffe: Alizarinroth, Teig (20proc.), bildet mit essigsaurem Uran eine blauviolette Lösung, aus welcher sich bald dunkelblaue Flocken absetzen. Die Färbungen sind auf Wolle und Seide dunkelblau, schiefergrau bis tiefschwarz; Alizarinorange G (20proc.), purpurroth; Alizarinbordeaux B. Teig (20proc.), tiefschwarz mit bläulichem Stich. Durch Säuren ziegelroth; Alizarinbordeaux G und GG, ziemlich gleich; Alizarin-Cyanin G extra, dunkelblau mit Stich in's Grünliche; Alizarin-Cyanin G, schwarz; Alizarin RG, grünschwarz; Alizarin RR, dunkelblau.

Im Allgemeinen lässt sich bemerken, dass durch Uransalze die Nüance eine dunklere wird, namentlich bei den Alizarinfarben, und zwar geht Gelb meistens in Orange, Orange in Hellroth, Roth und Blau in Schwarz über. Was die Echtheit der Färbungen anbetrifft, so ist dieselbe gegen Seife und Alkalien in der Regel befriedigend, aber durch Säuren schlägt die Farbe in vielen Fällen um. Die Aufnahmefähigkeit der Textilfasern für Uransalze ist sehr verschieden. Wolle und Seide färben sich schon nach kurzem Erwärmen in einer Lösung von essigsaurem Uran gelb, während die Pflanzenfaser unverändert bleibt. Zu den Färbeversuchen wurde die Wolle in einer 0,2proc. Uranacetlösung vorgebeizt. Nach 1stündigem Erwärmen auf 100° nimmt die Wolle aus dieser Lösung 30 Proc. des abgewogenen Uransalzes auf.

Metallsulfoleate verwendet A. Scheurer[1]) als Beizen für Dampffarben. Gut gewaschenes und neutrales, gefälltes Aluminiumsulfoleat verbindet sich, wenn man dasselbe mit einem Farbstoff, der mit Thonerde einen Lack zu bilden vermag, mischt, mit dem letzteren und wird durch Dämpfen auf der Faser fixirt. Unter diesen Bedingungen geben Alizarin und seine Derivate eine Farbe, welche, nach einem einfachen Waschen, das Maximum ihrer Lebhaftigkeit erlangt, wenn der Druck auf einem mit Natrium- oder Ammoniumsulfoleat gebeizten Stoff ausgeführt worden ist. Mit Hülfe von Aluminiumsulfoleat erhält man durch Mischen desselben mit Alizarin für Rosa und Gummiwasser eine vollständig neutrale Farbe, deren Bestandtheile sich erst beim Dämpfen mit einander verbinden. Mit Alizarin für Roth und einer grösseren Menge des Sulfoleats ist man im Stande, ein Roth zu erhalten. Die Fabrik Scheurer, Rott & Cp. benutzt diese Farben seit Juli 1881. — Ein

1) Bullet. de Mulhouse 1893 S. 93.

feuriger. — Wird Aluminium- und Zinnsulfoleat in verschiedenen Verhältnissen gemischt, so erhält man eine ganze Reihe blaustichiger bis gelbstichiger Roths und Rosa. Nitroalizarin liefert sehr gute Resultate mittels Aluminiumsulfoleat, und die so erhaltene Farbe scheint haltbar zu sein. Gelbholz, Quercitron, Wau und alle Farbstoffe, welche sich mittels Aluminiumacetat fixiren lassen, liefern mit Aluminiumsulfoleat gute Resultate. Ersetzt man bei diesen Anwendungen das Aluminiumsulfoleat durch Chromsulfoleat, so erhält man die Lacke wie sie durch Chromacetat erzeugt werden; sie besitzen gewöhnlich eine grosse Durchsichtigkeit, sind aber heller. — Coeruleïn liefert nach diesem Verfahren eine sehr reine Nüance. — Das Eisensulfoleat ist ebenfalls anwendbar, aber nicht für dunkele Töne; die hellen sind sehr hübsch und liefern sehr schöne Unis. — Das Zinnsulfoleat fixirt die erwähnten Farbstoffe, aber die meisten der auf diese Weise erhaltenen Lacke sind nicht widerstandsfähig gegen Seife.

Schädliche Wirkung des Dämpfens auf Baumwolle und Wolle. Nach A. Scheurer[1]) wird rohes Baumwollgewebe während $^1/_2$ Stunde durch kochendes Wasser gezogen, dann während $^1/_2$ Stunde bei 80° abgesäuert in einem Schwefelsäurebad, welches 4 Grm. Schwefelsäure im Liter Wasser enthält. Waschen, Durchziehen durch schwach mit Ammoniak alkalisch gemachtes Wasser und wieder waschen (I). Das Baumwollgewebe, welches die Bleichnatronlauge verlassen hat, wird gründlich gewaschen (II). Die so bereiteten Gewebe werden in einem Dämpfkasten, welcher zur Herstellung von Proben dient und den ganzen Tag eine Temperatur von 99 bis 100° zeigt, aufgehängt. Davon reisst man zu gewünschten Zeitpunkten die zu dynamometrischen Versuchen nöthige Menge. Die für diese Versuche angenommene Zwischenzeit von 60 Stunden ist durch vorangegangene zahlreiche Versuche bestimmt worden, um das Resultat deutlich hervortreten zu lassen.

| | I | | II | |
|---|---|---|---|---|
| | Kette | Schuss | Kette | Schuss |
| Gewebe wie es ist . . . . . . | 100 | 100 | 100 | 100 |
| „ 60 Stunden gedämpft . | 82 | 76 | 83 | 90 |
| „ 120 „ „ . | 72 | 49 | 70 | 69 |
| „ 180 „ „ . | 60 | 40 | 59 | 58 |
| „ 240 „ „ . | 51 | 37 | 53 | 50 |
| „ 300 „ „ . | 39 | 32 | 47 | 34 |
| „ 360 „ „ . | 31 | 30 | 41 | 34 |
| „ 420 „ „ . | 26 | 19 | 31 | 25 |
| „ 480 „ „ . | 21 | 19 | 20 | 19 |
| „ 540 „ „ . | 21 | 13 | 14 | 17 |

1) Bullet. de Mulhouse 1893 S. 89; Färberztg. 4 S. 290.

somit den gleichen Widerstand. Die ersten 60 Stunden verursachen eine Schwächung von 20 Proc., die vierte Spalte zeigt eine solche von nur 10 Proc., jedoch gleicht sich die Differenz am Ende aus. Von 60 Stunden ab bis 360 Stunden wird die gleiche Menge der Cellulose in den gleichen Zeiträumen zerstört mit einer Gesammtschwächung von 70 Proc. Ueber 360 Stunden vermindert sich die zerstörende Wirkung. — Es ist zu bemerken, dass die Dampfatmosphäre, in welcher die Gewebe verweilen, immer mit einer gewissen Menge Luft, die durch das Einbringen der im Laufe des Tags zu dämpfenden Proben eingeführt wird, beladen. Die Resultate könnten verschieden ausfallen, wenn die Proben unter andere Bedingungen gestellt wären; zu berücksichtigen ist, dass man in den obigen Versuchen die Wirkung des Dampfes, der Luft und der Temperatur vereinigt, welche immer vereint bei der fabrikmässigen Dampfoperation auftreten. — Das zu den Versuchen mit Wolle gewählte Gewebe war ein sehr fester, roher Caschmir, welcher zuvor mit Soda und Seife lauwarm entfettet, gewaschen, schwach mit Oxalsäure abgesäuert und wieder gut gewaschen wird. Der Versuch hat bewiesen, dass dieser Oxalsäure-Durchzug unnütz war; dieselbe zeigte thatsächlich keine Wirkung. Das Dämpfen der Wolle wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie dasjenige der Baumwolle, d. h. in demselben Dampfkasten und bei derselben Temperatur (99 bis 100°), dagegen bei verschiedener Zeitdauer.

| | Widerstandsfähigkeit | | | Differenz zwischen der Kette und dem Schuss |
|---|---|---|---|---|
| | Kette | Schuss | Mittel | |
| Gewebe wie es ist . . . . | 100 | 100 | 100 | — |
| „ 3 Stunden gedämpft . | 86 | 78 | 82 | 8 |
| „ 6 „ „ . | 80 | 75 | 77 | 5 |
| „ 12 „ „ . | 75 | 69 | 72 | 6 |
| „ 24 „ „ . | 68 | 53 | 60 | 17 |
| „ 36 „ „ . | 62 | 37 | 50 | 25 |
| „ 48 „ „ . | 40 | 32 | 36 | 8 |
| „ 60 „ „ . | 29 | 23 | 26 | 6 |

Es erschien nicht nothwendig, die Versuche bei 24 und 36 Stunden, welche so bedeutende Unterschiede zwischen der Schwächung der Kette und derjenigen des Schusses ergaben, zu wiederholen. Diese letzteren Unterschiede gleichen sich in den zwei letzten Versuchen aus und nähern sich denjenigen, welche in den drei ersten festgestellt worden sind. Die geringe Differenz der constanten Widerstandsfähigkeit, welche man bei den Versuchen mit der Zeitdauer von 3, 6, 12, 48 und 60 Stunden erhält, kann der Drehung der Kette zugeschrieben werden. Legt man die Mittelwerthe der Widerstandsfähigkeit zu Grunde und ermittelt die successiven Werthe der Schwächungen, so erhält man folgende Tabelle:

| | der Widerstandsfähigkeiten | Successive Differenzen |
|---|---|---|
| Nicht gedämpft . . . . . . . . . . | 100 | |
| 3 Stunden gedämpft . . . . . . . . | 82 | — 18 |
| 6 „ „ . . . . . . . . . . | 77 | — 5 |
| 12 „ „ . . . . . . . . . . | 72 | — 5 |
| 24 „ „ . . . . . . . . . . | 60 | — 12 |
| 36 „ „ . . . . . . . . . . | 50 | — 10 |
| 48 „ „ . . . . . . . . . . | 36 | — 14 |
| 60 „ „ . . . . . . . . . . | 26 | — 10 |

Trotz der Unterschiede der Widerstandsfähigkeit bei den Versuchen von 36 und 48 Stunden nähern sich immerhin die Mittelwerthe. Das Dämpfen von 6 Stunden im Vergleich zu demjenigen von 12 Stunden ergibt eine Schwächung von 5 gegenüber einer Schwächung von 12, welche man beim Dämpfen von 12 und demjenigen von 24 Stunden erhält. — Die Schwächung beim Dämpfen von 6 Stunden ab bis 60 Stunden erscheint somit dem Zeitraum entsprechend und beträgt der Gesammtwerth 75 Proc. Die drei ersten Stunden des Dämpfens weisen eine sehr bedeutende Schwächung auf und zwar auf 18 Proc. Die Wirkung mässigt sich hierauf. — Für Wolle sowie für Baumwolle ist die Schwächung in den ersten Stunden des Dämpfens bedeutender als in den nachfolgenden. 420stündliches Dämpfen schwächt die Baumwolle um 75 Proc., 60stündliches Dämpfen schwächt die Wolle um 75 Proc. Es folgt hieraus, dass die Baumwolle sieben Mal widerstandsfähiger gegenüber der Wirkung des Dämpfens ist als die Wolle.

Veränderung der Baumwolle in alkalischen Bädern. Nach K. O. Weber[1]) wird Baumwolle durch die in der Färberei gebrauchten alkalischen Bäder, wenn der Luftzutritt gestattet ist, weit stärker angegriffen als bei Abschluss der Luft. Kaliumhydrat und Kaliumcarbonat wirken weit energischer als die Natriumverbindungen.

Viscoid nach Ch. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle (D. R. P. Nr. 70 999) wird das Produkt, welches bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Cellulose, der sogen. Mercerisation, entsteht und eine gequollene durchscheinende Masse bildet, welche aus der Cellulose durch Aufnahme von Alkali und Wasser entstanden ist, mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und dadurch in 3 bis 4 Stunden unter weiterem Aufquellen in eine in Wasser lösliche, äusserst schleimige Masse, Viscoid genannt, umgewandelt, welches in rohem Zustande noch die Produkte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Alkalien

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 118.

fest an der Faser hafteten, dass sie auch durch eine Steigerung des Druckes bis zur Zertrümmerung des Deckglases nicht zu entfernen waren. Diese Beobachtung, die sich aus den Cohäsionserscheinungen leicht erklären lässt, ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich hier nur um eine mechanische Verbindung zwischen Farbstoff und Faser handeln kann. Bei spärlicher Besetzung erscheint die Faser unter dem Mikroskop fast ungefärbt. Auch in solchen Fällen, d. h. auch wenn einzelne Strecken der Faser auf grössere Entfernungen hin ohne jede Farbstoffablagerung sind, erscheint die Faser makroskopisch dennoch intensiv gefärbt. Bei dichterer Besetzung der Faser mit Krystallen sehen bei oberflächlicher Betrachtung einzelne Stellen der Faser allerdings homogen gefärbt aus. Allein die scheinbar homogene Färbung rührt davon her, dass die Krystalle, die unterhalb der Faser liegen, durch dieselbe durchschimmern und so den gelben Schein der Faser hervorrufen. Man kann sich davon leicht dadurch überzeugen, dass man tiefer einstellt, wodurch dann die Farbstoffkrystalle sichtbar werden. Ebenso verhält es sich bei Färbungen mit Manganbister, wo ebenfalls die einzelnen Farbstoffkrystalle auf der Faser deutlich zu unterscheiden sind. Dafür, dass in den angeführten Beispielen eine chemische Färbung ausgeschlossen ist, spricht übrigens auch die Thatsache, dass Asbest, auf dieselbe Weise behandelt, ebenfalls gefärbt wird. In letzterem Falle kann allerdings von einer echten Färbung in technischem Sinne weniger gesprochen werden, als in den oben besprochenen Fällen. Während nämlich die Baumwollfaser noch genügend grosse ebene Flächen besitzt, an denen auch die grösseren Farbstoffkrystalle adhäriren können, ist dies bei Asbest nicht mehr der Fall. Hier zeigt das mikroskopische Bild, dass nur die kleinen Krystalle auf der Faser haften, während die grossen zwischen den Fasern lose eingestreut sind. — Wenn aber die Farbstofftheilchen so klein sind, dass sie sich der optischen Beobachtung völlig entziehen, d. h. nur in ihrer Gesammtheit wahrnehmbar sind, in denen sie in die Substanz der Fasern einzuwandern vermögen und dieselbe homogen färben, so ist dies bisher für die chemische Theorie vorzugsweise als Beweis benutzt worden, namentlich wenn mit solchen Färbungen zugleich Farbenänderungen verknüpft sind. Bekanntlich besitzt gefälltes Alizarin eine gelbbraune Farbe und wird von ungebeizter Baumwolle überhaupt nicht aufgenommen. Je nach der Art der Beize kann man jedoch mit Alizarin sehr schöne und echte Farben auf der Baumwolle hervorrufen. Taucht man z. B. mit Thonerde gebeizte Baumwolle in ein Alizarinbad und erwärmt, so färbt sich die Baumwolle an, und zwar mit einer anderen Nüance, als wenn vorher mit Chromoxyd, Eisenoxyd u. s. w. gebeizt worden wäre. Hier sind nun drei Möglichkeiten gegeben. Erstens kann die von der Faser aufgenommene Beize lediglich als Träger für den Farbstoff dienen, der für sich allein nicht in die Faser einzuwandern vermag. In diesem Falle wäre nicht nur die Färbung, sondern der ganze Vorgang von Anfang bis zu Ende rein mechanischer Natur, gegen welche Auffassung schon der Umstand spricht, dass die Farbe der ausgefärbten

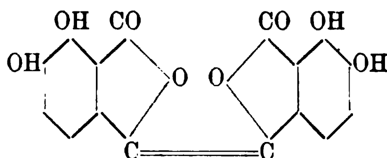
Faser völlig verschieden ist von der Farbe des Alizarins. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Faser durch die Beize chemische Veränderungen erleidet, durch welche dann die Aufnahme des Farbstoffes ermöglicht wird. Diese Farbstoffaufnahme könnte auf zweierlei, wesentlich von einander verschiedene Weise zu Stande kommen: entweder geht die chemisch veränderte Faser mit dem Alizarin eine chemische Verbindung ein, die dann ihrerseits der Faser die Färbung verleiht und in welchem Falle der Vorgang ein rein chemischer sein würde, oder mit der chemischen Veränderung der Faser ändern sich zugleich auch die physikalischen Eigenschaften der Faser in der Art, dass sie fähig wird, das Alizarin aufzunehmen. Gegen die letztere Möglichkeit spricht wiederum die Verschiedenheit der Farbe des Alizarins und der ausgefärbten Faser, dagegen nicht gegen die erstere Möglichkeit. — Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass die von der Faser aufgenommene Beize in keinerlei chemische Beziehung zur Faser tritt, auch nicht bloss dem Farbstoffe als Grundlage dient, sondern dass die Beize das Alizarin aufnimmt und mit demselben eine chemische Verbindung erzeugt, welche der Faser die bekannte Färbung gibt. In diesem Falle käme zwar der Farbstoff durch einen chemischen Vorgang, der sich nothgedrungen innerhalb der Substanz der Faser abspielen muss, zu Stande; die Fixirung des Farbstoffes in der Faser, also die eigentliche Färbung, wäre dagegen ein rein mechanischer Vorgang. Diese Möglichkeit ist zutreffend. Wir sind bekanntlich in dem in Rede stehenden Falle im Stande, genau dieselbe Farbe ohne Anwesenheit der Baumwolle zu erzeugen, was nicht möglich sein würde, wenn die Substanz der Baumwolle an dem Zustandekommen der die Färbung erzeugenden Verbindung betheiligt wäre. Bekanntlich gibt reine Thonerde mit Alizarin allein dieselbe rothe Färbung wie die gebeizte Baumwolle mit Alizarin. Ebenso gelingt es, genau dieselbe rothe Färbung auf mit Thonerde imprägnirtem Asbest hervorzurufen, also mit einer Substanz, die auch nicht die mindeste chemische Aehnlichkeit mit Baumwolle besitzt. Daraus ergibt sich, dass das Alizarin lediglich auf die in der Faser aufgespeicherte Beize wirkt, dass die Faser nur den Farbstoffträger bildet, mit welchem der durch die Einwirkung des Alizarins auf die Beize erzeugte farbige Niederschlag mechanisch verbunden ist. Es finden also zwar chemische Processe innerhalb der Faser statt, durch welche die färbende Verbindung entsteht, die Substanz der Faser ist jedoch an diesen chemischen Vorgängen nicht betheiligt: der eigentliche Färbevorgang, d. h. die Verbindung zwischen Farbstoff und Faser beruht einzig und allein auch hier auf mechanischen Ursachen. Diese mechanischen Kräfte können wohl nur Molekularkräfte sein, deren Wirksamkeit freilich, soweit sie die Färbeprocesse betrifft, noch wenig erforscht ist. —

Reaction der Lignocellulosen und die Theorie des Färbens; Bemerkungen von C. F. Cross und E. J. Bevan[1]).

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 104.

Capilaritätserscheinungen einiger Farbstoffe bespricht E. Knecht[1]).

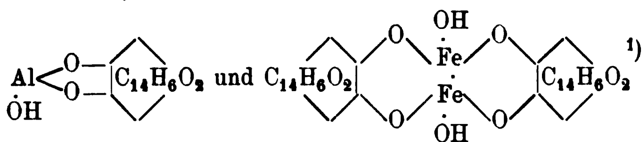
Theorie der Beizfärbungen. C. Liebermann[2]) fand, dass nicht nur zahlreiche Abkömmlinge der Opiansäure gelb gefärbt sind, sondern auch einige der letzteren, besonders das Tetramethoxyldiphtalyl und das Bisdimethoxylmetaindolon, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zu gelben, beizenfärbenden Farbstoffen werden. Beachtenswerth erscheint die beizfärbende Eigenschaft des Tetraoxydiphtalyls:



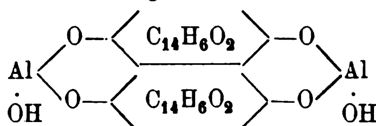

weil sie zeigt, dass die Atomgruppirung des Diphtalyls unter Umständen eine farbbildende Gruppe ist, und lehrt, dass die farbige Substanz beizfärbend wird wegen ihrer je zwei Hydroxyle, welche die „Alizarin-" oder Orthostellung einnehmen. Früher wurde gezeigt, dass zur Verleihung beizenfärbender Eigenschaften der Oxyanthrachinonfarbstoffe eine Hydroxylgruppe nicht genügt, vielmehr unbeschadet der übrigen Theile des Moleküls zwei Hydroxyle erfordert werden, welche aber zugleich in der sog. „Alizarinstellung" (bekanntlich einer Orthostellung) stehen müssen. Kostanecki[3]) hat diese Ansichten auch auf andere Farbstoffgruppen und Orthoverbindungen ausgedehnt; die Regel bewährt sich wo es sich nur um Hydroxyle (oder Hydroxyle und Carboxyle) handelt, recht gut. Gegenwärtig werden nach diesem Grundsatz beizenfärbende Farbstoffe schon vielfach bewusst aufgebaut, und von eben diesem Standpunkt entlehnt die neuerdings in so lebhaften Schwung gekommene Auffindung hochhydroxylirter Anthrachinonfarbstoffe ihre Bedeutung, insofern die Theorie für fünf und mehrhydroxylirte Anthrachinone nur noch beizenfärbende Farbstoffe zulässt. Diese Sachlage zwingt nun zu der Annahme, dass zwischen der Stellung der Hydroxyle der phenol- und säureartigen Farbstoffe und dem Produkt ihrer Verbindung mit der Beize gewisse Beziehungen obwalten müssen, in die einen Einblick zu gewinnen für die Theorie der Beizfärberei von Wichtigkeit ist. Zum näheren Verständniss sei hervorgehoben, dass sämmtliche hier in Betracht zu ziehenden Beizen lediglich Metallhydroxyde bez. -Oxyde, und deren Produkte

1) Journ. Soc. of Dyers 1893; Färberztg. 5 S. 21.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 594.
3) Ob die Beizoxyde (Thonerde, Eisenoxyd etc.) auf dem gebeizten Stoff in der Form von Hydroxyden, und welcher, oder Oxyden sich befinden, ist noch gänzlich unerwiesen. Wahrscheinlich sind sie und zwar als ganz bestimmte Hydroxyde vorhanden. Soviel steht wenigstens fest, dass z. B. Thonerde, je nach der Art, in der sie auf dem Stoff niedergeschlagen ist, als Beize brauchbar sein kann oder nicht.

Ferner gehören alle als Beizen benutzbaren Hydroxyde mehrwerthigen Elementen an, von denen übrigens in der Praxis so gut wie ausschliesslich nur die Oxyde von Al, Fe, Cr und Sn in Betracht kommen. — Sehen wir nun auch hier noch von allen den Färbereien ab, in denen, wie bei den thierischen Fasern, die Gewebsfaser eine andere als nur mechanische Wirkung ausübt, und halten uns zu dem Zweck lediglich an die Färberei der *Baumwolle*, bei der wenigstens in den nachstehend besprochenen Färbereien von einer chemischen Mitbetheiligung der Faser keine Rede sein kann, so folgt doch aus der Mehrwerthigkeit der Beizoxyde, wie aus der Polybasicität der Farbstoffsäuren, dass auch für dieselbe Beize gegen denselben Farbstoff eine Vielheit von Salzen denkbar und möglich ist. Ueber die Constitution der durch das Färben auf dem Zeuge befindlichen Verbindungen wird sich daher in jedem Einzelfalle auch erst dann ein selbst nur theilweise zutreffendes Urtheil gewinnen lassen, wenn zum Mindesten für jeden Fall das quantitative Verhältniss zwischen dem Farbstoff und dem Oxyd feststeht. Diese Kenntniss fehlt nun eigentlich noch so gut wie vollständig; selbst für das so oft und so eingehend bearbeitete Krapproth und Türkischroth ist fast nichts in dieser Hinsicht Brauchbares in der Literatur vorhanden. — Es liegt in der Erkenntniss, dass nicht ein einzelnes Hydroxyl des Farbstoffes, sondern erst deren *zwei benachbarte* den Farbeffect (das geforderte Salz) hervorbringen, der Zwang anzunehmen, dass sie bei der Salzbildung, d. h. indem sie ihren Wasserstoff gegen die äquivalente Metallmenge ersetzen, gemeinschaftlich eine Wirkung ausüben, der anders gestellten Hydroxylen auszuüben verwehrt ist. Und hier leuchtet sogleich die Analogie des Verhaltens dieser Orthohydroxylverbindungen mit dem so bekannten der aromatischen Orthoverbindungen bei zahllosen Ringschliessungen ein, zu denen die entspechenden Meta- und Paraverbindungen gleichfalls unfähig sind. — Ueberträgt man diese Anschauung auf die Salzbildung zwischen Farbstoffsäure und Beizoxyd in der Färberei, so kommt man zu dem Schluss, dass die Bedingung der Orthostellung der Hydroxyle für das Zustandekommen der Färberei wohl darauf hinausläuft, dass in diesem Fall die Wasserstoffe beider Farbstofforthohydroxyle gegen Affinitäten desselben Metallatoms (z. B. Al), oder gegen die Affinitäten zweier direct verbundener desselben Doppelatoms z. B. $>\mathrm{Fe}-\mathrm{Fe}<$, austauschbar sein möchten, während nichtorthohydroxylirte einen derartigen Austausch nicht mehr zuliessen, sondern die Hydroxylwasserstoffe desselben Farbstoffmoleküls gegen Affinitäten verschiedener Metallatome zu sättigen gezwungen wären. So würden seitens der Orthoverbindungen anders constituirte, wenn auch empirisch gleich zusammengesetzte, Salze zu Stande kommen, welche hier im Formelbild für ein specielles Beispiel wiedergegeben werden, das dann ganz allgemein auf alle hydroxylirten Beizfarbstoffe und deren nicht färbende Isomere und auf alle oxydische



während die Thonerdeverbindung des Chinizarins z. B. wäre:



Danach würden bei Beizfärberei eigenthümliche Salze entstehen, welche besondere 5- und bez. 6-gliedrige Atomringsysteme enthielten, in denen das Metallatom die Rolle eines, beim Doppelatom (z. B. $Fe_2$) die Rolle zweier Glieder des Ringes spielt. Durch diese Annahme würden sich auch einige bisher räthselhafte Eigenschaften einiger Beizfärbungen und, zum Beweise der Unabhängigkeit dieser Eigenschaften von der Faser, analoge Eigenschaften gewisser Farblacke erklären; nämlich ihre oft grosse Beständigkeit, welche die anderer Verbindungen derselben Verbindungsgruppe oft weit übertrifft. Ferner die Eigenschaft, dass das Metall in ihnen oft vielen seiner sonstigen Reagentien nicht mehr folgt und gegen dieselben maskirt erscheint. Dasselbe ist bei anderen Ringverbindungen lange bekannt und für dieselben oft geradezu charakteristisch. Es sei nur auf die Beständigkeit des Türkischroths (und selbst des gutgefärbten Alizarinroths) hingewiesen, welches sich lange Zeit gegen selbst starke, kalte Salzsäure unzersetzt erhält. Aehnliche Beständigkeit zeigen unter gewissen Verhältnissen auch die nicht auf dem Zeuge erzeugten Lacke, z. B. der Cochenillekarmin, der Krapplack, der Gelbholzzinnlack u. a. Wahrscheinlich ist es gerade die hier ihre Erklärung findende Beständigkeit der Salze, der beizfärbenden Farbstoffe gegenüber der geringeren ihrer Isomeren, welche überhaupt die Färberei seitens der einen zu Stande kommen lässt, und seitens der anderen verhindert. Denn unter den Bedingungen der Färberei, die meist in sieden-

---

1) Mit dieser Formel soll keineswegs das darin angenommene Verhältniss 1 Al : 1 Alizarin (bez. 1 Fe : 1 Alizarin) als das richtige hingestellt werden. Es ist sogar höchst wahrscheinlich unrichtig, und mit dem Al (bez. $Fe_2$), entsprechend den an ihnen noch vorhandenen freien Hydroxylen, mehr Alizarin verbunden. Für das Verständniss des Gedankenganges erscheint aber diese Vervollständigung der Formel zunächst unwesentlich. Aus demselben Grunde ist auch von der Einfügung des Kalks, der einen Bestandtheil des Krapproths sowie der veränderten Oelsäure, die einen solchen des Türkischroths bildet, in obiger Formel absichtlich abgesehen. Diese Verhältnisse lassen sich übrigens sehr leicht mittels der oben freigebliebenen Al- und $Fe_2$-Hydroxyle verstehen, und werde ich auf dieselben gelegentlich der oben in Aussicht gestellten Untersuchungen zurückzukommen haben.

1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bez. deren Sulfo- oder Carbonsäuren und behandelt die Baumwolle dann mit einer sauren Nitritlösung und alkalischen oder essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Die mit verschiedenen Componenten erhaltenen Nüancen sind meistens grünblau, vereinzelt auch blau, violett, braun oder grünstichig schwarz.

Zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser sollen von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 71015) statt der genannten Farbstoffe verwendet werden: diejenigen einfachen oder gemischten Tris- und Tetrazofarbstoffe aus $\alpha$-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1$ $\beta_3$ oder $\alpha_1$ $\beta_4$ bez. $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtoläther-$\beta$- oder -$\delta$-monosulfosäure und aus Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoalkyloxydiphenyl- oder -phenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben oder dessen Disulfosäure, oder auch diejenigen vom p-Phenylendiamin bez. p-Nitroanilin abstammenden Dis-, Tris- oder Tetrazofarbstoffe, welche als Mittelglieder die Reste der folgenden Naphtylaminderivate enthalten: $\alpha$-Naphtylamin oder dessen Monosulfosäuren $\alpha_1$ $\beta_3$ oder $\alpha_1$ $\beta_4$, Amidonaphtol oder dessen Mono- und Disulfosäure, $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtoläther oder dessen $\beta$- oder $\delta$-Monosulfosäure, $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtoxylessig- oder -essigsulfosäure.

Primulin-Azofarbstoffe auf der Faser nach denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 66873). Wenn man die Diazoverbindungen, welche man auf bekannte Weise mittels Primulin, Polychromin, Thiochromogen oder entsprechenden Farbstoffsulfosäuren aus geschwefeltem p-Toluidin auf der Faser erzeugt hat, mit Methyl-, Aethyl- oder Benzyl-$\beta$-Naphtylamin kuppelt, so erhält man ein schönes klares Bordeauxroth, welches der Wäsche und Seife vollkommen widersteht. Von den vielen bisher versuchten analogen Combinationen von Azofarbstoffen dieser Gruppe hatte sich bisher nur der mit $\beta$-Naphtol auf der Faser erzeugte Farbstoff als sehr widerstandsfähig und brauchbar erwiesen.

Erzeugung von Diazofarbstoffen auf der Faser nach Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 68529). Gewisse beizenfärbende Azofarbstoffe, welche noch eine freie Amidogruppe enthalten und daher weiter diazotirbar sind, lassen sich, wenn sie in gewöhnlicher Weise auf Stoffen durch Druck mit Metallsalzen in Form von Metallsalzen fixirt worden sind, durch Behandeln mit schwach sauren Nitritlösungen ohne Zersetzung des Metalllackes in Diazoverbindungen überführen, welche mit Phenolen oder Aminen in alkalischen oder essigsauren Bädern zu Farbstoffen der verschiedensten Nüancen gekuppelt werden können. Besonders lassen sich so werthvolle rothe, braune, violette, blaue und grüne bis schwarze Disazofarbstoffe erzeugen. Um z. B. ein waschechtes Bordeauxroth herzustellen, wird der Stoff mit einer Druckpaste aus p-Amidobenzolazosalicylsäure, essigsaurem Chrom und sog. essigsaurer Stärketraganthverdickung bedruckt, gedämpft, ge-

kreidet, gewalzt, geseift, gewaschen und dann in eine stark verdünnte angesäuerte Lösung von Natriumnitrit gebracht, wobei die ursprüngliche gelbe Farbe in Folge der Diazotirung sich in Braun umwandelt. Den gewaschenen Stoff behandelt man dann mit einer mit wenig Soda versetzten Lösung von β-Naphtolnatrium, wobei die braune Farbe der Diazoverbindung alsbald in die bordeauxrothe des Diazofarbstoffs übergeht. Aehnliche Färbungen erhält man aus o- und m-Kresotinsäure oder 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure und mehr braune Färbungen aus Naphtolcarbonsäuren. Ferner erhält man in ähnlicher Weise z. B. ein waschechtes Blauschwarz aus m-Amidobenzoësäure-azo-α-naphtylamin in Combination mit Aethyl-β-naphtylamin oder dergl. Körpern, ebenso z. B. ein waschechtes Blaugrün aus Amidosalicylsäure-azo-α-amido-β-naphtoläther in Combination mit β-Naphtol.

Erzeugung von Diazofarbstoffen auf der Faser. Nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 69 445) lässt sich das oben beschriebene Zeugdruckverfahren auch auf die Färberei ausdehnen, indem man einen mit Chromsalzen vorgebeizten Stoff mit einem beizenfärbenden Amidoazofarbstoff, welcher noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält, ausfärbt und alsdann gemäss dem Hauptpatent mit Nitritlösung behandelt und mit einer Farbstoff-Componente kuppelt. Um z. B. Bordeaux mit weissem Muster auf Baumwollgewebe zu erzeugen, wird letzteres mit Chrombisulfit geklotzt und das Muster mit Citronensäure herausgeätzt. Dann färbt man mit einer neutralen oder schwachsauren Lösung des Farbstoffs p-Phenylendiamin-azo-metakresotinsäure aus, wäscht, behandelt in einem durch Salzsäure angesäuerten Natriumnitritbad, wäscht und zieht durch eine Lösung von β-Naphtolnatrium, wobei die braun-rothe Farbe der Diazoverbindung sofort in ein schönes Bordeaux übergeht. Ein absolut echtes Schwarz erhält man in ähnlicher Weise aus dem Farbstoff m-Amidobenzoësäureazonaphtylaminsulfosäure durch Kupplung mit Aethyl-β-naphtylamin.

Beim Ausfärben ganz- und halbseidener Stückwaaren werden nach Zillessen & Sohn (D. R. P. Nr. 65 785) dadurch verschiedenfarbige Muster erzielt, dass nicht entbastete Grège-Fäden (ungezwirnte Rohseide) mit Metallbeizen gebeizt, mit ungebeizten Grège-Fäden verwebt und sodann im Stück gefärbt werden. Man beizt die Grège-Fäden z. B. mit Eisen-, Zinn- oder Chrombeize, tränkt sie mit Fett, verwebt sie und färbt das Gewebe mit Blauholzlösung aus, wobei sich nur die gebeizte Grège schwarz färbt; die übrigen Fäden des Gewebes können nachträglich in anderer Farbe gefärbt werden.

Um wollene und baumwollene Stückwaaren mehrfarbig zu färben, wird nach Zillessen & Sohn (D. R. P. Nr. 70 144) Wolle oder Baumwolle vor dem Verweben mit Metalloxyden gebeizt und dann mit nicht gebeizter Wolle oder Baumwolle verwebt, um beim Ausfärben die gebeizte und die nicht gebeizte Faser in verschiedenen Farben zu erhalten. Um z. B. rothes Wollgewebe mit schwarzen Streifen zu erhalten, wird die Wolle, welche die schwarzen Streifen bilden soll, vor dem

Verweben mit doppelchromsaurem Kali und Weinsäure gekocht und erst darauf mit nicht präparirter Wolle verwebt. Das so erhaltene Gewebe wird alsdann mit Blauholzlösung gekocht, wodurch sich die mit Chromoxyd präparirte Wolle schwarz färbt, während der ungefärbt bleibende Grund mit Fuchsin nachgefärbt wird.

Statt Grège-Seide, in welcher Form die Seide beim Verfahren des Pat. 65 785 verwebt war, lässt sich nach Angabe Derselben (D. R. P. Nr. 70 145) auch gezwirnte Seide verwenden, und es wird in diesem Falle ebenso wie im Hauptpatent ein Theil der gezwirnten Seide vor der Verwebung gebeizt, um ihr bei der Ausfärbung im Stück einen anderen Farbton als der nicht gebeizten gezwirnten Seide zu geben.

Indigoküpe. Nach M. M. Rotten (D. R. P. Nr. 71 201) bringt man die Faserstoffe in einen luftdicht verschlossenen Behälter, aus dem man alsdann durch Einleiten von Wasserdampf die Luft austreibt, worauf mittels eines Pumpwerkes die Küpenflüssigkeit unter Abschluss der Luft durch das zu färbende Material hindurchgepresst wird.

Indigoküpe. Nach Gutbier & Cp. (D. R. P. Nr. 66 687) setzt man zu der Indigoküpe 5 Proc. Kochsalz oder eine dieser Menge chemisch äquivalente Menge von einem andern, leicht löslichen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden und ergänzt diese Menge später nach dem Ausfärben derart, dass das spec. Gew. der Küpe stets gleich bleibt. Der Zusatz der Salze soll die Aufnahme des Indigweiss durch die Faser beschleunigen und ein tieferes Blau liefern. Als verwendbare Salze werden aufgeführt: Chlornatrium, schwefelsaures, unterschwefligsaures, schwefligsaures essigsaures Natron, Chlorkalium, schwefel- und saures Kali und schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium und Chlorcalcium, Carnallit und Kainit.

Zum Färben von Baumwolle mit Nitrosonaphtolen und Dinitrosoresorcin wird nach Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 66 786) die mit Gerbsäure behandelte (tannirte) Baumwolle mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat gebeizt und darauf mit der Lösung von $\beta$-Nitroso-$\alpha$-naphtol, $\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtol oder Dinitrosoresorcin braun ausgefärbt, oder es werden beide Behandlungen in einem einzigen Bade vorgenommen. Die Färbung schwankt je nach der angewendeten Menge Säure zwischen Olivenbraun und Kastanienbraun und ist sehr wasch- und lichtecht.

Färben von Wolle mit Sulfosäuren von Alizarinfarbstoffen. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 70 861) färbt man die Wolle zuerst mit den Farbstoffen im sauren Bade, am vortheilhaftesten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure, an und behandelt die so mit den Farbstoffsulfosäuren gebeizte Wolle nachträglich in demselben oder einem zweiten Bade in der Kochhitze mit den die Farblackbildung hervorrufenden Metallsalzbeizen. Man erzielt durch diese neue Reihenfolge der üblichen Färbeoperationen selbst auf den härtesten und dicksten Stoffen (stark gewalkten Tuchen, Fez, Hutfilzen, stark geschlagenen Kammgarn-

*Echtroth* auf 100 Kilogrm. *Commistuch.* Man bestellt das Bad mit 4 Kilogrm. Alizarinroth 1 WS (Natronsalz der Sulfosäure des $\alpha\beta$-Dioxyanthrachinons; Pulver) und 20 Kilogrm. Glaubersalz, erwärmt zum Kochen, geht mit der vorher gewaschenen und genetzten Waare ein und lässt unter Hantiren $^3/_4$ Stunden kochen; hierauf fügt man 4 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B., mit Wasser verdünnt, zum Bade und lässt nochmals $^3/_4$ Stunden kochen. Nun fügt man die Lösung von 10 Kilogrm. Alaun zu dem Bade und entwickelt durch $^3/_4$stündiges Kochen den Thonerdelack. Das Tuch ist bis auf den Kern durchgefärbt und absolut egal, wie es mit den am besten egalisirenden rothen Säurefarbstoffen nicht besser erhalten werden kann.

*Erdbeer-Modefarbe* auf 100 Kilogrm. Cachemire. Man bestellt das Bad mit 1 Kilogrm. Alizarinroth WS, Pulver, 4 Kilogrm. Schwefelsäure, 10 Kilogrm. Glaubersalz, geht mit der gut genetzten Waare bei 100° ein und lässt 1 Stunde kochen. Inzwischen richtet man ein zweites kochend heisses Bad mit 1 Kilogrm. Kaliumbichromat und 333 Grm. Schwefelsäure von 66° B. her, geht mit dem angefärbten Cachemire, ohne zu spülen, auf dieses zweite Bad und entwickelt die Nüance des Chromlacks durch $^3/_4$stündiges Kochen. Die Waare ist gänzlich durchgefärbt und absolut egal. Beide Bäder können für weitere Färbungen fortbenutzt werden.

*Echtschwarz auf Seide.* Das Verfahren der *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning* (D. R. P. Nr. 66 862) besteht darin, dass man Seide, welche mit Berlinerblau grundirt und mit Catechu oder einem andern Gerbstoff und Zinnsalz behandelt ist, mit Alizarin bez. Flavopurpurin oder Anthrapurpurin im Seifenbade überfärbt. Das erzielte Schwarz ist im Gegensatz zu dem bisher meist üblichen, mit Blauholz hergestellten Schwarz widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien.

*Soupliren im Stück zu färbender ganz- oder halbseidener Stückwaaren.* Nach *C. A. Köttgen* (D. R. P. Nr. 67 254) werden dieser Behandlung Stückwaaren unterzogen, welche aus rohen oder theils entbasteten und theils rohen Seiden allein oder in Verbindung mit Baumwolle oder anderen Gespinnstfasern hergestellt sind, indem die im Gewebe befindliche Seide vor dem Färben nicht entbastet, sondern souplirt wird, um dichtere mattere Gewebe zu erhalten. Man souplirt in kochendem, schwach angesäuertem Bade, nachdem für helle Farben der gelbe Bast der Seide gebleicht ist, und macht hierdurch die Seide geschmeidig, ohne dass sie mehr als 5 Proc. Seidenleim verliert, während sie beim üblichen Entbasten durch heisse bis kochende Seifenbäder durchschnittlich 25 Proc. Seidenleim verliert.

*Zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser* behandelt man nach *L. Casella & Cp.* (D. R. P. Nr. 68 171) die Faser, welche mit Naphtylenviolett (oder den entsprechenden Verbindungen aus Benzidin- und Tolidindisulfosäure, Benzidinmonosulfosäure und Benzidinsulfondisulfosäure) vorgefärbt ist, in schwach saurem Bade mit salpetrigsauren Salzen, wobei die rothviolette Färbung sofort durch Blau in catechuähnliches Braun übergeht, welches fest an der Faser haftet. Darauf folgt eine Behandlung mit heissen alka-

lischen oder sauren Bädern, wodurch man ein echtes Catechubraun und bei Zusatz von Chromat, Alaun oder Zink-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Kobaltsalzen gelbbraune bis rothbraune Nüancen erhält; oder es folgt die Behandlung mit wässerigen oder alkoholischen Lösungen von Aminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsprodukten, Sulfo- und Carbonsäuren unter Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali oder essigsaurem Natron (je nach der Natur der angewendeten Substanz). Die dabei erfolgenden Färbungen sind denjenigen Färbungen, welche durch Auffärben der entsprechenden Farbstoffe des Pat. 62 075 entstehen, sehr ähnlich und zeichnen sich vor ihnen meist durch noch grössere Echtheit aus. In der Patentschrift ist eine sehr grosse Anzahl für das Verfahren geeigneter organischer Verbindungen nebst den erzielten Farbtönen angegeben.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 70 561 erhält man durch Ersatz des Naphtylen-Violetts durch Stilbenviolett, d. i. das Produkt der Einwirkung von 2 Mol. α-Naphtylamin auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure (Pat. 38 735); nach dem Diazotiren und Behandeln in einem heissen Bade mit oder ohne Zusatz von Chromat, Alaun, Zink-, Kupfer-, oder Eisensalzen ein werthvolles, waschechtes, tiefes Braun, während das Stilbenviolett selbst wegen seiner Empfindlichkeit gegen Säuren kaum technischen Werth besitzt.

Das Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf Wollfaser der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 66 838) bezieht sich auf diejenigen rothen Azofarbstoffe, welche sich bei der Combination der I . 4-(α-)Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther und der I . 5-(α-)Naphtolsulfosäure von Cleve mit den Diazoverbindungen folgender Naphtylaminmonosulfosäuren entstehen: I . 5-Naphtylaminmonosulfosäure von Laurent, β-Naphtylaminmonosulfosäure D (Pat. 29 084), β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (Pat. 22 547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (Pat. 39 925), α-Naphtylamindisulfosäure (Pat. 41 957). Die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe werden durch Behandlung mit Chromsäure oder chromsauren Salzen und einer Säure zu Schwarz entwickelt, oder aber die Farbstoffe werden in Gegenwart der Chromsäure in einem Bade auf Wolle ausgefärbt. Die so auf der Wollfaser erzeugten schwarzen Farbstoffe sind vermuthlich Chromlacke von Oxydationsprodukten, welche nicht mehr zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und sich auch nicht mehr in ihre Ausgangsprodukte zurückverwandeln lassen. Sie sind hervorragend licht-, luft- und walkecht. Durch vorherige Tönung der rothen Azofarbstoffe mit Säuregrün, Säureviolett, Rosanilinblau und anderen Wollfarbstoffen kann man alle Abstufungen von Violettschwarz bis Grünschwarz erzeugen.

Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser mittels rother Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 67 240). Statt der im Hauptpatent (66 838) genannten Naphtolsulfosäuren lässt sich auch die Schöllkopf'sche

α-Naphtoldisulfosäure (Pat. 40 571) zur Erzeugung rother Azofarbstoffe auf der Wollfaser verwenden, welche sich ebenfalls durch Chromsäure in violett- bis blauschwarze, hervorragend echte Farbstoffe überführen lassen.

Anilinschwarz auf Wolle. K. Oehler (D. R. P. Nr. 68887) behandelt die zu färbende oder zu bedruckende Wolle oder Halbwolle mit Oxydationsmitteln in einem geringeren Grade, als es nach dem bisher bekannten Verfahren für Anilinschwarz auf Wolle, besonders dem Lichtfoot'schen Verfahren von 1865 üblich war, und benutzt darauf, im Gegensatz zu den bisher auf Wolle verwendeten Färbe- oder Oxydationsschwarz-Mischungen, eine zur Erzeugung von Dampf-Anilinschwarz auf Baumwolle geeignete Mischung, in welcher das Anilin durch Toluidin vertreten sein kann, indem man das Gewebe mit dieser Mischung klotzt oder bedruckt, und entwickelt hierauf das Schwarz durch Dämpfen. Man behandelt die Wollenwaare zur schwachen Oxydation bezw. Chlorung der Wollfaser ½ bis 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Bade, welches 6 bis 10 Proc. Chlorkalk und 9 bis 15 Proc. Salzsäure von 21° B., auf das Gewicht der Waare bezogen, enthält. Dann klotzt man zum Färben in einer Mischung aus 405 Grm. salzsaurem Anilin oder Toluidin, 150 Grm. chlorsaurem Natron und 260 Grm. Ferrocyankalium, trocknet, dämpft, spült, säuert und seift. Die Druckfarbe enthält dieselben Chemikalien neben Tragantschleim und Leiogomme als Verdickungsmittel.

Aetzweiss auf anilinschwarzem Grund. Nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 71 729) lässt sich das nach Pat. 68 887 auf sog. oxydirter Wolle herstellbare Dampfanilinschwarz unter gleichen Bedingungen auch auf thierischen Haaren und verwandten Stoffen herstellen, sowie durch Aufdrucken von reducirend oder schwach alkalisch wirkenden Mitteln in ähnlicher Weise, wie dies im Baumwolldruck bei dem sog. Prudhomme-schen Artikel geschieht, weiss oder farbig ätzen, unter Anwendung der meisten substantiven natürlichen und künstlichen Farbstoffe, während der Baumwolldruck auf die Anwendung der durch Albumin fixirbaren Körperfarben, z. B. Zinnober oder Chromgelb, sich beschränkt.

Bei gemischten Textilwaaren, welche Pflanzenfasern enthalten, wie z. B. Halbwolle, kann man die basischen Anilinfarbstoffe, wie Benzalgrün u. s. w., ebenso manche „substantive Baumwollfarbstoffe“, wie Chrysophenin u. s. w., anwenden.

Beispiele: Aetzweiss.

500 Grm. Leïogomme-Verdickung 1 : 1,
200 „ essigsaures Natron,
200 „ Rhodankalium,
16 Kubikcentim. Säureviolett (bläulich), Lösung 1 : 100.

Aetzfarben.

250 Grm. Wasser,
50 „ Brillant-Ponceau (Cassella) oder die geeignete Menge eines der oben erwähnten Farbstoffe,
50 „ Glycerin,
250 „ Leïogomme,
400 „ essigsaures Natron.

Die Waare, welche vorher mit der Klotzmischung imprägnirt oder mit der daselbst angegebenen Druckfarbe einfarbig („uni") bedruckt wurde, wird mit dem Aetzweiss- oder Aetzfarbenpapp bedruckt, getrocknet oder besser in noch feuchtem Zustande 5 bis 30 Minuten lang gedämpft und hierauf gut gespült. Manche Farben, z. B. Alkaliblau, Säuregrün und ähnliche Sulfosäuren erhalten ein schwach saures Avivirbad.

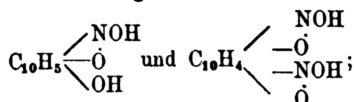
Braune Farben auf Faserstoffen. Nach E. Schweich und E. Bucher (D. R. P. Nr. 66 112) benutzt man in der Färberei in der allgemein üblichen Weise das Kernholz des Baumes Prosopis dulcis, welches gewöhnlich Cashaw-tree oder Mesquite genannt wird und allgemein in den tropischen Ländern wächst, besonders in einer Zone, welche sich von Californien nach Westindien und Brasilien erstreckt. Der Farbstoff selbst, das Prosopin, gehört zu den indirecten Farbstoffen und erzeugt mit den gewöhnlichen Beizen braune Lacke und zwar mit Kupfer- und Chrombeizen ein rothstichigeres Braun als mit Eisen und Aluminium-Beizen, und mit Zinnbeizen ein gelbliches Braun. Diese Farben eignen sich wegen ihrer ausgesprochenen Säureechtheit besonders für Filz- und Wollfärberei. Das Prosopinextract wird wie andere Farbholzextracte durch Auslaugen des zerkleinerten Holzes mit Wasser und Eindampfen der Lösung unter Luftleere gewonnen. Ein Gemisch von 20 Proc. Prosopinextract und 80 Proc. Blauholzextract erzeugt mit Chrombeize ein vorzügliches Kohlschwarz.

Zum Färben mit Molybdänphosphorsäure soll man nach F. W. Schmidt (D. R. P. Nr. 68 417) den zu färbenden Stoff mit einer wässerigen Lösung von molybdänsaurem Ammonium kochen, den darauf ausgewrungenen Stoff durch ein heisses Bad von Ferrosulfat- oder Natriumthiosulfatlösung hindurchziehen und dann auf dem nun braun gewordenen Stoff die Blaufärbung selbst durch Kochen mit wässriger Phosphorsäure hervorrufen, wobei sich in der Gewebfaser Molybdänphosphat bildet. Je nach der Art des Ausfärbens ist die Färbung marineblau bis indigblau.

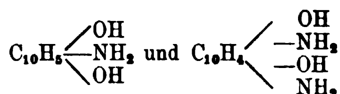
Das Verfahren zum Bedrucken und Färben von Stoffen von F. Schreurs (D. R. P. Nr. 70 428) besteht darin, dass eine Schablone, welche das Muster als Durchbrechungen enthält, auf den zu bedruckenden Stoff aufgelegt und darauf mit einem mit Farbstoff getränkten Tuch aus Filz oder ähnlichem aufsaugungsfähigen Material bedeckt wird, welches alsdann mittels einer geeigneten Vorrichtung durch kurzen Schlag oder Stoss aufgepresst wird, wobei die in dem getränkten Tuch enthaltene Farbflüssigkeit durch die Schablone hindurch auf den zu bedruckenden Stoff übertragen wird.

Färben und Drucken von Wolle u. dgl. Faserstoffe. Nach R. Holliday & Sons (D. R. P. Nr. 68 809) dienen als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von grauen bis schwarzen unlöslichen Farbkörpern auf der Gewebefaser die beiden Dioxynaphtaline von Armstrong $\alpha_1\alpha_3$ (Pat. 41 934, Schmelzpunkt 220°) und $\alpha_1\beta_3$ (Pat. 45 229) vom Schmelzpunkt 135,5° und das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz $\beta_1\beta_4$ (Schmelzpunkt 186°). Diese Dioxynaphtaline führt man

durch Natriumnitrit und eine Mineralsäure in ihre Mono- oder Dinitrosoverbindungen über und reducirt diese durch hydroschwefligsaures Natrium oder Zink. Die so erhaltenen Lösungen dienen zum Färben oder nach geeigneter Verbindung zum Bedrucken von Wolle oder anderen Textilstoffen; die Fixirung der Farben erfolgt durch Oxydation an der Luft, zur Beschleunigung unter Mitwirkung von Dampf. Den sich bildenden Zwischenprodukten werden folgende Formeln zugeschrieben: a) den Mono- und Dinitroso-Verbindungen:




b) den in Folge der Reduction der Nitroso-Gruppen sich bildenden Amidoverbindungen:




Aus diesen Basen bilden sich durch Oxydation unlösliche Verbindungen.

Aetzen von Azoroth auf Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün. Nach W. Elbers (D. R. P. Nr. 67 157) lässt sich das Verfahren des Patentes 55 779, welches sich auf mit Indigo gefärbte Gewebe bezieht, auf alle Farbstoffe ausdehnen, welche von Chromsäure in Verbindung mit Oxalsäure und Schwefelsäure zerstört werden und doch dabei hinreichend waschecht sind, um einen Durchzug durch Oxalsäure und Schwefelsäure auszuhalten. Als besonders brauchbar und praktisch wichtig haben sich die Farbstoffe Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün erwiesen, für welche bisher noch kein Verfahren bekannt war, auf mit ihnen gefärbtem Baumwollstoff ein Roth zu ätzen.

Zum Drucken von Theerfarben auf Anilinschwarzgrund beizt man nach F. Grafton (D. R. P. Nr. 70 793) das Gewebe mit Tannin und Brechweinstein oder anderen Antimon oder Zinn enthaltenden Salzen, klotzt es dann nach dem Waschen und Trocknen mit den zur Erzeugung von Anilinschwarz dienenden Chemikalien (Lösung von chlorsaurem Kali, Ferrocyankalium, Anilinsalz und Salzsäure), druckt darauf die Theerfarbstoffe, z. B. Methylenblau mit einer Reserve, welche die Bildung von Anilinschwarz verhindert, z. B. essigsaurem Natron, auf und entwickelt schliesslich das Anilinschwarz durch Dämpfen oder Aufhängen. Durch die neue Combination der im Einzelnen bekannten Theile des Verfahrens erhält man sehr feine, sonst nur schwierig erzielbare Musterungen.

Plüs- oder Nopptinctur dient nach R. Flockenhaus (D. R. P. Nr. 68 055) zum Färben der bei Fabrikaten der Tuchbranche ungefärbt gebliebenen Leinen- oder Baumwollfäden und zum Egalisiren

der durch ungleiches Weben und Scheren entstandenen Banden oder Blenden und besteht aus für alle möglichen Farbschattirungen gelieferten Lösungen von Farbstoffen und Beizsalzen. Das Pulver, aus welchem man lediglich durch Zusatz von heissem Wasser „Tinctur“ erhält, besteht aus einem Gemenge der pulverförmigen Farbstoffe und der diesen trocken zugesetzten Beizsalze und zeichnet sich vor der Tinctur durch grössere Haltbarkeit und bequemere Versendbarkeit aus. Die Extracte von Farbhölzern, wie Blauholz, Fernambuk, Gelbholz, Quercitron, Rothholz, Catechu oder aber Indigocarmin werden mit Quillayarinde, Soda, Seife oder präparirter Rindergalle und mit Carbol- oder Salicylsäure entweder zusammen zum Trocken eingekocht und dann pulverisirt oder einzeln eingekocht, pulverisirt und dann mit den anderen Stoffen vermischt, und erst dann werden die Beizsalze: Eivenvitriol, gelbes oder rothes chromsaures Kali und Soda, beigemengt.

Um einfarbige Seiden- und Wollenplüsche, sowie Sammet ohne Anwendung von Druck und Verdickungsmassen in gemusterte mehrfarbige umzuwandeln, lässt man nach M. Libert (D. R. P. Nr. 65 932) an den zu bemusternden Stellen des einfarbigen Plüsches eine den Farbstoff reducirende Flüssigkeit, z. B. Zinnchlorür oder besser essigsaures Zinnoxydul von den Fasern des Flors aufsaugen, indem man ein mit Filzplättchen belegtes leichtes Holzcliché, welches mit dem Reductionsmittel befeuchtet wird, ohne Druck wenige Secunden auf den vorher etwas angewärmten Plüsch legt, so dass lediglich die Capillarität der Florfaser zur Wirkung kommt, und führt darauf den Plüsch über einen Dämpfer, wobei der Farbstoff zersetzt wird und das Muster sich klar abhebt, z. B. in weisser oder hellgrüner Farbe auf olivenfarbigem Grunde. Die Entfärbung der Florfasern reicht bis zu ihrer Wurzel.

Verzierung wasserdichter Stoffe. Nach G. Ch. Mandleberg (D. R. P. Nr. 70 151) werden die Stoffe, welche besonders zur Herstellung wasserdichter Damenkleider Verwendung finden sollen, in der Weise hergestellt, dass man gesponnene Fäden ohne Weiteres oder nach Tränkung mit einem Kautschuklösungsmittel parallel neben einander oder in Wellen oder Zickzacklinien in die mit Kautschuk überzogene Seite des Stoffes einpresst, während der Ueberzug noch klebrig ist oder durch das Kautschuklösungsmittel wieder erweicht wird.

Färberei. Auf die umfassenden lehrreichen Versuche mit neuen Farben und Farbstoffen unter Beigabe schöner Proben von H. v. Perger[1]) sei verwiesen.

Zum Aufdrucken von zwei- oder mehrfarbigen Mustern auf Gewebe empfiehlt Ch. J. Edmondson (D. R. P. Nr. 71 108) die Anwendung einer das Gesammtmuster enthaltenden Hauptwalze zum Zwecke der Erzeugung des vollständigen Musters in

1) Mittheil. des technol. Gewerbemus. 1892 S. 236 u. 301.

Das Verfahren, auf einem gewöhnlichen Drucktisch Kettengarnstränge für gemusterte Waare in beliebiger Rapport- und Fadenlänge mit verschieden breiten oder langen Druckvorrichtungen zu bedrucken, besteht nach Gbr. Wiede (D. R. P. Nr. 67 067) darin, dass der Faden am Tisch über Führungen geleitet wird, die auf jeweilige Rapportlänge zu einander einstellbar sind. Der zur Ausübung des Verfahrens dienende Kettengarndruckapparat wird gekennzeichnet durch die Anordnung der durch ihre Abstände von einander die Rapportlänge bestimmenden Fadenwalzen in Schlittenlagern, welche auf Schienen in dem Gestell verschoben und beliebig festgestellt werden können, während der durch jene Fadenwalzen transportirte Garnstrang zwischen den unteren Walzen mittels Klemmen auf den Drucktisch niedergepresst wird.

Uebersicht über die direct färbenden Baumwollfarbstoffe gibt M. Kitschelt[1]). — A. Kertesz u. A.[2]) sind nicht damit einverstanden. — Salicylsäurefarbstoffe bespricht D. Bona[3]).

Echte und unechte Farben bespricht Hummel[4]) ausführlicher als früher (J. 1891. 1143). Bei den natürlichen Farbstoffen muss in Betreff ihrer Lichtechtheit ein Unterschied gemacht werden, ob sie mit oder ohne Metallbeize färben. Von letzteren sind Orseille, Catechu und Indigocarmin auf Wolle sehr unbeständig, während Indigo- und Berlinerblau sich echt verhalten. Von den beizenfärbenden, natürlichen Farbstoffen zählen Krapp, Cochenille, Kermes zu den echten Wollfarbstoffen, sofern sie mit Zinn- oder Thonerdemordant ein lichtechtes Roth, mit Kupfer und Chrom ein ebensolches Braun und mit Eisen ein desgleichen Violett liefern. Dagegen erhält man mit Camwood, Brasil-Füstelholz und jedem Mordant nur unbeständige Farben auf Wolle. Wau, Quercitron, Flavin und Kreuzbeeren geben mit den einen Beizen echte, mit den anderen unechte Farben. Blauholz färbt mit Kupfer auf Wolle ein echtes Blauschwarz, mit Thonerde und Zinn aber leicht vergängliche Nüancen. Aehnlich verhalten sich diese Farbstoffe auf Seide. Auf Baumwolle liefern fast alle natürlichen Farbstoffe, mit Ausnahme des Krapproths und des Eisenschwarz, unechte Farben. Cochenilleroth gehört zu den entschieden unechten Baumwollfarben; auch gibt es keinen natürlichen gelben Farbstoff, welcher Baumwolle wirklich echt färbt. Sogar das Indigoblau auf Baumwolle wie auf Seide kann sich mit dem auf Wolle an Echtheit nicht messen. — Auch bei den künstlichen Farbstoffen müssen direct-

1) Färberztg. 4 S. 241.
2) Färberztg. 4 S. 302, 318 u. 354.
3) Färberztg. 5 S. 86.
4) Journ. Soc. Dyers 1893; Färberztg. 4 S. 373.

welche die natürlichen Wollfarbstoffe an Lichtechtheit übertreffen, wie das Alizaringelb R und GGW. Diese beiden Produkte gehören nicht zu den eigentlichen Alizarinfarbstoffen; sie gleichen den natürlichen in keiner Beziehung, denn sie färben nicht auf Eisen. Galloflavin und Alizaringelb A und C (Bad. Anilin- und Sodaf.) hingegen nähern sich den natürlichen Farbstoffen in ihren Eigenschaften und insbesondere in Bezug auf ihre Lichtechtheit. Alizarin entspricht dem Krapp und ihm schliessen sich einige neuere Produkte an, wie das Alizarinbordeaux B (Bayer) und nach ihm kommt das Purpurin und Alizarinmarron (Bad. Anilin- u. Sodaf.), welche etwas weniger lichtecht auf Wolle sich verhalten, Alizarinblau, Alizarincyanin, Alizarinindigo (Bad. Anilin- u. Sodaf.). Das echte Alizaringrün und Coeruleïn (Read Holliday & Sons) lassen sich mit natürlichen Wollfarbstoffen nicht vergleichen. Auch Naphtolgrün, Resorcingrün, Gambin R und Dioxin geben mit Kupfer und Eisen echte Farben auf Wolle. Nur Gallaminblau C (Geigy) und Gallocyanin (Durand & Huguenin) und einige gelbe Beizenfarbstoffe liefern weniger lichtechte Nüancen. Gleichwie für Wolle, so gibt es auch für Baumwolle eine Anzahl künstlicher Farbstoffe, für welche die Natur keinen Ersatz bietet. Jedenfalls sind die Klagen über die allgemeine Unechtheit der Theerfarbstoffe nicht gerechtfertigt. Wohl aber steht dem Färber heutzutage eine viel grössere Auswahl lichtechter Farbstoffe zur Verfügung, als in früheren Zeiten, wo er nur auf die natürlichen Farbstoffe angewiesen war. — Betrachten wir nunmehr die Lichtechtheit der ohne Beizen färbenden Farbstoffe, so sind drei Gruppen derselben auseinander zu halten: die basischen, die sauren und die mit dem Congoroth verwandten Produkte, welchen sich weiterhin die auf der Gespinnstfaser entwickelten Farben anschliessen. Die Verwendung der basischen Farbstoffe, wie des Fuchsins, auf thierischen und pflanzlichen Gewebefasern ist zur Genüge bekannt. Die sauren Farbstoffe, z. B. die zahlreichen, unter dem Namen Ponceau zusammengefassten Azofarbstoffe, gehen nur auf Wolle und Seide und werden in saurer Flotte gefärbt. Congoroth u. A. werden auf Wolle, Seide und Baumwolle, in neutralem oder schwach alkalischem Bade gefärbt. Zu den auf der Faser entwickelten Farbstoffen gehört das Anilinschwarz und die Gruppe der Green'schen Primulinfarben. Die directen Farbstoffe besitzen mit wenigen Ausnahmen eine geringere Lichtechtheit, als die beizenfärbenden. Es fällt schwer, einen basischen Theerfarbstoff anzugeben, welcher auf irgend einer Faser sich vollkommen lichtecht verhielte; eine Ausnahme macht allenfalls das Magdalaroth auf Seide, das Paraphenylenblau (Dahl), Cinéreïn, Meldolablau und andere Indigosubstitute auf Baumwolle. Auch das Azingrün GB (Leonhardt & Cp.) scheint auf Baumwolle und Seide den Ansprüchen auf Echtheit ziemlich gerecht zu werden. — Dagegen finden sich unter den sauren Farbstoffen eine Anzahl von Scharlach-Carmoisin- und Bordeaux-Marken, welche, wie z. B. das Biebricher Scharlach, das Höchster Brillant-Croceïn und andere, welche der Cochenille an Licht-

echtheit nichts nachgeben. Die sauren Orange- und Gelbfarbstoffe bekunden meist eine durchschnittliche Echtheit. Croceïnorange, Aurantin, Krystallorange, Tartrazin (Bad. Anilin- u. Sodaf.), Walkgelb und Palatinorange können auf der Wolle mit den Alizarinfarbstoffen bezüglich der Echtheit concurriren, wie auch das Säuregelb D, Brillantgelb (Leonhardt), Metanilgelb (Oehler) und Curcumin S (Geigy) auf Seide. Eigenthümlicherweise erweisen sich Tartrazin, Aurantin und Krystallorange auf Seide weniger beständig als auf Wolle. Säuregrün und Säureblau geben fast durchweg unbeständige Farben, sowohl auf Wolle als auch auf Seide; am besten scheint sich das Patentblau zu halten. Von den schwarzen und violetten Säurefarbstoffen kann man einer Minderzahl einen mittleren Grad von Echtheit auf Wolle und Seide zuschreiben, z. B. dem Naphtolschwarz (Cassella), Naphtylaminschwarz (Cassella), Resorcinbraun (Akt. Berlin), Solidbraun u. s. w. Die directfärbenden Azofarbstoffe, das Congoroth und Genossen, sind fast alle wenig solid. Doch gibt es einige Ausnahmen, z. B. das Diaminechtroth (Cassella), welches auf Wolle und Seide dem Alizarinroth an Lichtechtheit fast gleichkommt, aber nicht auf Baumwolle. Mittelecht auf Wolle sind: Brillantcongo G und R (Akt. Berlin) und Congo GR (Akt. Berlin); auf Seide: Diaminscharlach B (Cassella), Deltapurpurin 5 B (Bayer) und Brillantcongo R. Unter den hierher gehörigen Farbstoffen können die gelben und orangefarbigen als mittelmässig echt auf Baumwolle gelten, so das Micado-orange R, 4R und G (Leonhardt), das Hessischgelb (Leonhardt) und das Curcumin S. Dasselbe lässt sich von Congo-Orange (Akt. Berlin), Benzo-Orange R (Bayer), Chrysophenin G (Leonhardt), Chrysamin R (Bayer) und Brillantgelb auf Wolle sagen. Für Seide gibt es aus dieser Gruppe ungefähr ein Dutzend Farbstoffe von Gelb und Orange, welche an Echtheit nichts zu wünschen lassen: dahin gehören Congo-Orange R, Chrysophenin G, Diamingelb N (Cassella), Brillantgelb, Curcumin N, Benzo-Orange, Hessisch-Gelb, Chrysamin R und G, Cresotingelb R und G, Baumwollgelb G (Bad. Anilin- u. Sodaf.) und Carbazolgelb (Bad. Anilin- u. Sodaf.). Die violetten und blauen Farbstoffe dieser Gruppe zeichnen sich nicht durch besondere Echtheit aus, nur dem Diaminviolett N (Cassella) kann auf Wolle eine mittelmässige Lichtechtheit zugeschrieben werden, wie auch dem Sulfonazurin (Elb), Benzoblauschwarz (Elb) und Directgrau auf Seide. — Obige Eintheilung der Farbstoffe in direct- und beizenfärbende passt zwar dem Färber, aber nicht dem Theoretiker, welcher vielmehr nach der chemischen Zusammensetzung und nach der Gruppirung ihrer Atome fragt und sie als Nitrofarbstoffe, Phtaleïne, Azine u. s. w. bezeichnet. Bei der chemischen Eintheilung zeigt sich nun, dass alle Rosanilinfarbstoffe gleichmässig unbeständig sind, während die Alizaringruppe sich durch Echtheit auszeichnet. Besonders vergänglich sind die Eosinfarbstoffe; sobald man ihnen aber die Aethylgruppe einverleibt, wie z. B. beim Aethyleosin, so entsteht sofort ein bedeutend echteres Produkt. Unter den Azofarbstoffen sind die Tetrazofarbstoffe meist echter als die Diazofarbstoffe. — Um die **Walkechtheit** zu beurtheilen, muss man sich gegenwärtig halten, dass beim Walk-

tragen ist. Bei mehrfarbigen Geweben dürfen die einzelnen Farben in der Walke nicht auf einander abflecken, insbesondere nicht in das Weiss bluten. Will man im Kleinen Versuche auf die Walkechtheit anstellen, so verreibt man gefärbte und weisse Wollflecke zusammen mit einer concentrirten Seifenlösung oder noch besser, man näht auf die gefärbten Proben weisses Wollgarn und walkt sie zusammen mit einem weissen Flanellstück. — Alle Phenolfarbstoffe, welche mit Hülfe einer Beize gefärbt werden, erweisen sich als walkecht, so das Alizarin, Coeruleïn, Quercitron und Blauholz, weil sie auf der Fasér in Form einer unlöslichen Verbindung mit der Beize sich befestigt haben. Der Theil des entstandenen Farblacks, welcher sich auf der Oberfläche der Faser befindet, geht allerdings beim Walken herunter, aber er findet als unlösliche Substanz in der Walkflüssigkeit keine Gelegenheit, sich wieder mit der Faser zu verbinden. Nur wenn Farbstoff im Ueberschuss verwendet, wenn auf die Wolle zu wenig Beize im Verhältniss zum Farbstoff gebracht worden ist, geht letzterer von der Wolle in die Walkseife und kann das Weiss der Waare beschmutzen. Deshalb ist es immer gut, nach dem Färben noch etwas Beize aufzusetzen, um sicher zu sein, dass aller Farbstoff durch die Beize gesättigt ist. Viele von den direct färbenden Produkten sind als unecht in der Walke zu bezeichnen. Fuchsin, Azoscharlach, Nitrosofarbstoffe und andere saure oder basische Farbstoffe lassen in der Walke, ohne dass gerade die Nüance des gefärbten Stückes verschwächt würde, vorausgesetzt, dass man keine zu alkalische Seife verwendet hat. Die Triphenylmethanfarbstoffe ertragen, mit Ausnahme von Victoriablau und Nachtblau, die Walke nicht. Echt sind von den Eosinfarbstoffen das Cyanosin, Phloxin, Rose bengale u. a.; walkecht sind auch die Orseille- und Indigoküpenfärbungen. Sämmtliches Congoroth zeichnet sich durch Walkechtheit auf Wolle (nicht aber auf Baumwolle) aus und hat es wohl dieser Eigenschaft zu verdanken, dass es, trotz ausgesprochener Unechtheit gegenüber dem Sonnenlicht, in der Wollfärberei so viel Anklang gefunden hat. — Von den Säurefarbstoffen werden manche, wie das Säurefuchsin, Azoscharlach und Azo-Orange, Indigocarmin u. s. w., in der Walke ganz verdorben; das Alkali der Seife neutralisirt dabei die Säuren des Farbstoffs und führt denselben in ein wenig oder gar nicht gefärbtes, basisches Salz über. Verdünnte Schwefelsäure aber und Essigsäure stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. — Mancher von den beizefärbenden Farbstoffen ändert die Nüance in der Walke, so wird das Cochenilleroth getrübt, Orseille in Violett und Curcuma in Braun verwandelt. In engem Zusammenhang mit der Frage der Walkechtheit steht das Verhalten der Farbstoffe gegen alkalische Flüssigkeiten überhaupt. Man weiss, dass lose Wolle vor dem Verspinnen geschmelzt wird. Die aus gefärbter loser Wolle hergestellten Garne oder Stücke müssen dann mit Seifen und Soda wieder entfettet werden. Eine zu stark alkalische Reaction der Flüssigkeit und eine 50 bis 60° übersteigende Temperatur kann dann mehr schaden als die gewöhnliche Walke. Berliner Blau wird sogar ganz zer-

stört. Die Sulfofarbstoffe verhalten sich in diesem Falle genau so, wie beim Walken angegeben worden ist, und dies gilt auch von den beizenfärbenden Farbstoffen, von den Eosinen und vom Congoroth, deren Walkechtheit oben hervorgehoben worden ist. — Säureechtheit wird verlangt, wenn gefärbte Baumwolle mit weisser Wolle verwebt wird, um nachher in ein Bad von sauren Farbstoffen zu kommen. Auch bei solchen Stoffen wird Säureechtheit der Farben verlangt, welche direct auf der Haut getragen werden, denn der Schweiss enthält organische Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure u. s. w. Von den Beizenfarbstoffen werden viele von Säuren nicht verändert; auch die in saurer Flotte gefärbten Nüancen verhalten sich echt gegen Säuren. Dagegen sind die basischen und die meisten der mit Congoroth verwandten Farbstoffe gegen Säuren sehr empfindlich. Das Congoroth ist in dieser Beziehung geradezu sprichwörtlich geworden, ja man hat es sogar als Indicator für das Säuretitriren vorgeschlagen, weil seine Farbe durch die geringste Spur von Säure aus Roth in Blau übergeführt wird. — Wenn gefärbte und ungefärbte Wolle zusammen versponnen, verwebt und dann mit Rücksicht auf die weissen Partien des Stoffes gebleicht wird, so muss die gefärbte Wolle das Schwefeln aushalten. Viele der Beizenfarbstoffe ertragen diese Einwirkung der schwefligen Säure, andere wieder nicht, sei es, dass der Farbstoff reducirt oder der Lack von ihr zerlegt wird. Manche Farben sind gegen schweflige Säuren so empfindlich, dass sie in Städten, deren Atmosphäre oft durch schweflige Säure verunreinigt ist, auf Kleidern ganz verblassen oder verwandelt werden, wie dies z. B. vom Manganbister und vom Anilinschwarz wohl bekannt ist. — Die Reibechtheit ist die schwächste Seite des sonst so echten Küpenblaus. Mehr oder weniger leiden auch die basischen Farbstoffe an ungenügender Haltbarkeit beim Reiben gefärbter Stoffe, so namentlich das Malachitgrün und Victoriablau. Besser widerstehen die sauren Farbstoffe und das Congoroth dem Reiben. Die mit Beizen fixirten Farbstoffe reiben ab, wenn schlecht gefärbt worden ist, wenn man mit Beizen oder Farbstoffen arbeitet, welche zu leicht in der Flotte schon aus dem gelösten in den ungelösten Zustand übergehen, noch bevor sie in das Innere der Faser eindringen konnten. Farbstoff und Beize müssen in gelöstem Zustande auf und in die Faser gelangen und die Beize soll gut fixirt werden, damit er später nicht in die Farbflotte geht und mit dem Farbstoff in der Flotte sich vereinigt — eine sehr häufige Ursache des Abreibens sonst echter Farben. Wollstoffe können ferner abreiben, wenn das Walken nicht in Ordnung vorgenommen worden oder wenn das Wasser in der Färberei zu hart ist.

Die Lichtechtheit einiger neuerer Farbstoffe prüfte Lehne[1]).

1) Färberztg. 4 S. 394.

| | Dauer der Einwirkung der Witterung | Veränderung |
|---|---|---|
| **a) Farbstoffe für thierische Faser.** | | |
| Chromogen I (Farbw. Höchst) . . . Färberztg. III. Jahrg., S. 225. | 12 Wochen, Mai-Juli. | Sehr wenig verändert. |
| Victoriaviolett 4BS (Farb. Höchst) . III. Jahrg., S. 364. | 6 Wochen, Sept.-Oct. | Heller und bedeutend röther. |
| Alizarin-Cyaninschwarz G (Bayer) . III. Jahrg., S. 364. | 3 Wochen, Juli-August. | Unverändert. |
| Oxyphenin (Clayton Aniline Comp.) . III. Jahrg., S. 399. | 6 Wochen, Sept.-Oct. | Unverändert. |
| Patentblau A (Farbw. Höchst) . . . III. Jahrg., S. 400. | 6 Wochen, Sept.-Oct. | Erheblich matter, aber nicht heller. |
| Säure-Rosanin A (Farbw. Höchst . . IV. Jahrg., S. 55 u. 68. | 10 Wochen, Nov.-Januar. | Wenig verändert. |
| Delphinblau (Kern & Sandoz) . . . IV. Jahrg., S. 68. | 6 Monate, Sept.-März. | Wird grüner, behält aber den lebhaften Schein, im Gegensatz zu Alizarinblau, welches in gleicher Zeit grau im Schein wird. |
| Alizarinblauschwarz W (B. A. & S. F.) IV. Jahrg., S. 69. | 3 Wochen, September. | Unverändert. |
| Azo-Cochenille (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 69. | 6 Wochen, Sept.-Oct. | Wenig verändert. |
| Azo-Bordeaux (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 86. | 6 Wochen, Sept.-Oct. | Wenig verändert. |
| Wollgrün S (B. A. & S. F.) . . . IV. Jahrg., S. 86. | 6 Wochen, Dec.-Jan. | Wenig verändert. |
| Sulfoncyanin G (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 87. | 8 Wochen, Oct.-Nov. | Sehr wenig verändert. |
| Ponceau 10RB (Berl. Akt.-Ges.) . . IV. Jahrg., S. 150. | 12 Wochen, Februar-Mai. | Stark verblasst. |
| Naphtolblauschwarz (Cassella) . . . IV. Jahrg., S. 184. | 12 Wochen, Februar-Mai. | Sehr wenig verändert, im Schein matter. |
| Chrombraun R (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 202. | 11 Wochen, Februar-Mai. | Wenig heller. |
| Rhodamin 6G (B. A. & S. F.) . . . IV. Jahrg., S. 202. | 12 Tage, April. | Stark verblasst. |
| Benzo-Echtroth (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 256. | 2 Wochen, Mai. | Wenig heller. |
| Coelestinblau B (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 272. | 2 Wochen, Mai. | Ziemlich verblasst, besonders im Schein. |
| Beizengelb (B. A. & S. F.) . . . . IV. Jahrg., S. 287. | 5 Wochen, Mai-Juni. | Sehr wenig verändert. |
| Echtsäureblau B (Bayer) . . . . IV. Jahrg., S. 305. | 6 Tage, Juni. | Nahezu vollständig verblasst. |
| Lederbraun (Oehler) . . . . . . . IV. Jahrg., S. 38. | 6 Wochen, Oct.-Nov. | Unverändert. |
| **b) Farbstoffe für pflanzliche Faser.** | | |
| Geranin G (Bayer) . . . . . . . III. Jahrg., S. 262. | 2 Wochen, April-Mai. | Viel heller, aber noch rosa. |

| | Dauer der Einwirkung der Witterung | Veränderung |
|---|---|---|
| Diazurin (Bayer) . . . . . . . . III. Jahrg., S. 314. | 10 Tage, Juli. | Stark verändert (missfarbig). |
| Diaminreinblau (Cassella) . . . . III. Jahrg., S. 347. | 6 Tage, Juli. | Sehr wenig verändert, etwas matter. |
| Madras-Blau (Fabr. de prod. chim. de Thann et de Mulh.) . . . . . III. Jahrg., S. 383. | 8 Wochen, Juli-August. | Etwas heller, wird schwärzlich. |
| Oxyphenin (Clayton Aniline Comp.) . III. Jahrg., S. 399. | 6 Wochen, Sept.-Oct. | Unverändert. |
| Diaminbronze G (Cassella) . . . . IV. Jahrg., S. 68. | 10 Wochen, Nov.-Januar. | Etwas heller. |
| Alizaringrün S (Farbw. Höchst) . . IV. Jahrg., S. 106. | 7 Wochen, März-April. | Viel heller, wird grau. |
| Alizaringranat R (Farbw. Höchst) . IV. Jahrg., S. 120. | 7 Wochen, März-April. | Etwas heller. |
| Chromin G (Kalle) . . . . . . . IV. Jahrg., S. 120. | 10 Tage, Februar. | Stark verblasst. |
| Naphtazurin (Oehler) . . . . . . . IV. Jahrg., S. 120. | 6 Wochen, Dec.-Januar. | Viel stumpfer und heller. |
| Sambesiblau (Berl. Akt.-Ges.) . . . IV. Jahrg., S. 150. | 3 Wochen, Febr.-März. | Sehr wenig verändert. |
| Chicagoblau B (Berl. Akt.-Ges.) . . IV. Jahrg., S. 229. | 3 Wochen, April. | Stark verblasst, wird grau. |
| Azo-Schwarzblau (Oehler) . . . . IV. Jahrg., S. 257. | 6 Wochen, Dec.-Januar. | Heller, wird dunkelbraun. |
| Naphtylblau BB (B. A. & S. F.) . . IV. Jahrg., S. 287. | 6 Tage, Mai-Juni. | Viel heller und röther. |
| Neu-Echtblau F (Bayer) . . . . . IV. Jahrg., S. 321. | 3 Wochen, April. | Etwas heller und grauer. |
| Diazobrillantschwarz B (Bayer) . . IV. Jahrg., S. 337. | | |
| 1. Entwickelt mit Soda . . . . | 3 Tage, Juni. | Erheblich heller. |
| 2. ,, ,, Entwickler A. . | | Heller und grau. |
| Diamincatechu (Cassella) mit Echtblauentwickler AD . . . IV. Jahrg., S. 357. | 4 Wochen, April-Mai. | Heller. |
| mit Phenol, β-Naphtol bezw. Soda . | desgl. | Stark verblasst. |

Die zur Entwicklung von Farben auf der Faser in der Strangfärberei verwendeten Stoffe, besonders Naphtol, Resorcin, Phenol, Naphtylamináther u. s. w. werden besprochen [1]).

Garnfärberei bespricht R. Eyserth [2]). Von Pflanzenfasern färbt sich Jute am leichtesten. Anilinfarben die auf Baumwollgarne mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizt werden müssen, färben die Jute ohne jede Beize im warmen Wasserbade, trotzdem ist es aber zu empfehlen dem Färbebade etwas Alaun zuzusetzen, damit nicht durch das allzuschnelle Aufziehen des Farbstoffes unegale und streifige Färbungen

1) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 882.
2) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 107 u. 386.

entstehen. Vorzüglich eignen sich auch zum Färben der Jute die Benzidinfarbstoffe, welche bekanntlich im heissen Seifenbade gefärbt werden. Für dunkle, z. B. schwarze und braune Farben, kann die Jute gleich so wie sie von der Spinnerei kommt, in die Flotte eingezogen werden, nur für helle Farben muss sie vorher gebleicht sein. Mit dem Bleichen der Jutegarne muss man sehr vorsichtig zu Werke gehen und niemals stärkere Chlorlösungen als 1° Bé. anwenden, da sonst die Faser morsch wird und zerfällt. Am besten ist es eine Lösung von gleichen Theilen Chlor und Soda zu nehmen und die Jutegarne in dieser Lösung so lange umzuziehen, bis sie genügend gebleicht sind. Fast immer genügt es, wenn die Jute durch das Bleichen eine blasscrême Farbe erhält, man kann dann leicht alle hellen und lebhaften Farben auffärben. Sehr gute Resultate liefert auch das Bleichen mittels übermangansaurem Kali und Schwefligsäure; leider lässt sich dieses Verfahren der Kostspieligkeit wegen in der Praxis sehr selten anwenden.

Färben der Baumwolle mit substantiven und basischen Theerfarbstoffen. K. W. Niedermann wendet sich gegen Steinbeck[1]).

Baumwollfärberei mit Haidekraut. J. Mullerus[2]) widerlegt die Angaben des Pat. 43 054 und prüft die Färbekraft der einzelnen Theile.

Türkischrothfärberei. Das Verfahren von F. Erban (Pat. 54 057) wird gelobt[3]).

Anilinschwarz. Entgegen den Angaben von Soxhlet (Färberei S. 217) bildet sich nach O. M.[4]) ein unvergrünliches Schwarz nur bei erhöhter Temperatur.

Copsfärberei bespricht C. O. Weber[5]). Die Verwendung der directfärbenden Farbestoffe macht keine Schwierigkeiten. Leider haben nun die Diamin- und Benzidinfarben, besonders für die Zwecke der Copfärberei, fast ausnahmslos den schweren Nachtheil ganz ungenügender Wasch- und Walkechtheit. Der Grund hiervon ist, dass die Baumwollfaser diese Farbstoffe in freiem Zustande hält. Dem Bluten der Färbungen könnte nur Einhalt gethan werden, wenn es gelänge, den auf und in der Faser fixirten Farbstoff in echte Lacke überzuführen, was bisher noch nicht möglich war, da alle mit den gegenwärtig bekannten Mitteln durch die Sulfogruppen der Farbstoffe erzeugten Lacke selbst nicht alkaliecht sind. Wohl aber lassen sich mit diesen Farbstoffen wasch- und walkechte und auch theilweise sehr lichtechte Färbungen dadurch erzielen, dass die mit gewissen Diamin- oder Benzidinfarben vorgefärbte Baumwolle erst einem Diazotirprocess unterworfen und das so in der Baumwollfaser befestigte Diazoprodukt mit Phenolen oder Aminen combinirt

1) Färberztg. 4 S. 90; 5 S. 34 u. 90.
2) Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie 1893 S. 176.
3) Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie 1893.
4) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 5.
5) Dingl. 287 S. 111.

wird. Die auf diese Weise erzeugten Färbungen sind wasch- und walkecht, da die in der Faser entstandenen Azokörper in Wasser und Alkalien gänzlich unlöslich sind. Das Verfahren wird in der Copfärberei mit gutem Erfolg seit einiger Zeit angewendet. Auch hier hat sich der Vortheil der Copfärbemaschinen mit doppelseitiger Circulation herausgestellt; ohne letztere ist ein Egalfärben fast unmöglich. Der erste in dieser Weise verwendete Farbstoff war bekanntlich das Primulin, mit Hülfe dessen sich eine grosse Zahl rother, bordeauxfarbiger, gelber und brauner Töne darstellen lassen, die alle ausserordentlich wasch- und walkecht sind, jedoch ist deren Lichtechtheit bekanntlich sehr mangelhaft. Mit Hülfe der Diamin- und Benzidinfarbstoffe gelang es zur Zeit noch nicht, brauchbare rothe Entwickelungsfarben zu erzielen, die erhaltenen Nuancen, soweit brauchbar, sind dunkle Blaue, Braune oder Schwarz. Besonders die braunen und schwarzen Töne zeichnen sich durch hervorragede Lichtechtheit aus und werden im Grossen mit gutem Erfolg auf Cops gefärbt. In der Copfärberei haben diese Entwickelungsfarben (Ingrainfarben) den Nachtheil, dass auf drei Maschinen gefärbt werden muss. Es ist übrigens klar, dass die Copfärberei vor den auf mehreren Bädern, also mehreren Maschinen, zu färbenden Farben nicht zurückschrecken darf, wenn ihre Leistungen unseren heutigen Anforderungen in Bezug auf Echtheit entsprechen sollen. Für viele Verwendungen sind ja die substantiven Farbstoffe völlig ausreichend, aber sobald hohe Ansprüche in Bezug auf Wasser-, Wasch-, Walk- und Lichtechtheit gestellt werden, müssen wir stets zu den beizenfärbenden Farbstoffen greifen. Diese werden aber stets im günstigsten Falle mindestens zwei Bäder, also auch zwei Maschinen erfordern. Es wird daher mit Bezug auf diese Farben der Preis der Maschine sehr wesentlich ins Gewicht fallen. — Die beizenfärbenden sauren Farbstoffe sind an Echtheit in jeder Beziehung den direct färbenden Farbstoffen überlegen. Deren Anwendung in der Copfärberei bietet aber Schwierigkeiten erheblicher Art. In erster Linie ist die egale Befestigung der Beize in den Cops durchaus nicht so einfach wie in der Färberei der losen Garne, da jede Ausscheidung von Beize im Bade unbedingt vermieden werden muss, indem dieselbe beim Hindurchziehen oder Drücken des Bades durch die Cops sich auf dieselben in mehr oder weniger dicker Schicht auffiltrirt und entweder die Circulation überhaupt verhindert, immer aber in der Folge ein völliges Misslingen der Färbeoperation in Bezug auf Egalität der Durchfärbung bedingt. Eine fernere Schwierigkeit ist, dass viele der Farbstoffe in Wasser entweder gar nicht oder nur sehr unvollkommen löslich sind, deren Lösungen in Alkalien aber häufig Färberesultate geben, die wesentlich und gewöhnlich nicht vortheilhafte Unterschiede von den mit den freien Farbstoffen erzielten Nuancen aufweisen. Kommt dann noch hinzu, dass während der Färbeoperation kleine Mengen der Beize sich von der Faser losreissen, in das Farbbad gelangen und in demselben in der Form eines unlöslichen Lackes suspendirt sind, der sodann wieder auf die Oberfläche der Cops als schmierige Schicht filtrirt wird, so dürfte es klar sein, dass die Anwen-

dung der beizenfärbenden Farbstoffe in der Copfärberei mit ganz erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. — Die Beizen, um deren Fixirung es sich hier handelt, sind ausschliesslich Thonerde-, Chrom- und Eisenbeizen. Am meisten Schwierigkeiten bietet die Fixirung der Thonerdebeizen, da die Affinität der Baumwollfaser zu Thonerde sehr gering ist. Werden Cops mit einer essigsauren Thonerde üblicher Concentration kalt auf der Copfärbemaschine behandelt, so findet in den Cops keine Ausscheidung von Thonerde statt, sondern es saugen die Cops einfach eine gewisse Menge, ungefähr 75 Proc. ihres Gewichtes, der Beize auf. Ein Arbeiten bei höherer Temperatur ist nicht möglich, da dann stets auch Thonerdeabscheidung im Bade eintritt; es gelingt aber im Laboratorium Thonerdeabscheidung auf der Faser zu erzielen, ohne dass das Bad sich trübt, wenn man die Temperatur des Bades einige Grade unter seiner Dissociationstemperatur hält. Im Grossen ist aber das Verfahren deshalb nicht anwendbar, weil die so erhaltenen Beizungen sehr schwach sind. Werden nun die mit der Beize imprägnirten Cops getrocknet, so findet eine Wanderung der essigsauren Thonerde nach den äusseren Partien der Cops statt und das Resultat ist eine sehr ungleiche Beizung und entsprechend unegale Färbung. Etwas bessere Resultate werden erhalten, indem die Cops einfach mit schwefligsaurer Thonerde imprägnirt und dann ohne weiteres in einem Sodabade behandelt werden. Die so erhaltenen Beizungen sind egal, aber die Sodabäder werden so rasch unbrauchbar durch in dieselben gelangendes Thonerdehydrat, dass diese Methode schon ihrer Kostspieligkeit halber kaum anwendbar ist. Weit bessere Resultate werden erhalten, wenn die mit der schwefelsauren Thonerde behandelten Cops auf einem Bade von Thonerdenatron (5° B.) behandelt werden. So gut wie vollständig lässt sich aber das Trübewerden der Bäder vermeiden, wenn man das beschriebene Verfahren einfach umkehrt, also die Cops erst auf einem Bade von Thonerdenatron behandelt und darauf ein Bad von schwefelsaurer Thonerde folgen lässt. Sollte hierbei etwas Thonerdehydrat in die schwefelsaure Thonerde gelangen, so wird es von dieser sofort unter Bildung basischer Salze gelöst, die dann vortheilhaft von Zeit zu Zeit durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure neutralisirt werden. Auf diese Weise lassen sich Beizungen in jeder beliebigen Stärke erzielen durch öftere Wiederholung der Operationen, was allerdings sehr umständlich ist. Die Chrombeize auf Baumwolle ist einfacher in der Anwendung als die Thonerdebeize, da alkalische Lösungen von Chromoxyd dasselbe direct an die Baumwollfaser abgeben. Es genügt, die Cops in einer alkalischen Lösung von Chromoxyd bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur zu behandeln, um sehr egale Beizungen zu erhalten. Die Beizen fallen bei Behandlung in höherer Temperatur weit schneller an als in der Kälte, und die Stärke der Beizung ist proportional der Concentration der Beize. Es empfiehlt sich daher, im Interesse der Egalisirung, schwache und mittelstarke Beizungen in der Kälte zu bewirken, unter Anwendung von Bädern von entsprechender Concentration, während kräftige Beizungen

vortheilhafter mit warmen Bädern erzielt werden. Es können übrigens Chrommordants auf Baumwolle auch mit neutralen oder basischen Chromoxydsalzen erzeugt werden. Am wenigsten geeignet für die Beizung der Cops sind die normalen Chromoxydsalze. Werden die Cops damit getränkt und darauf mit Lösungen alkalischer Salze behandelt, so wird allerdings Chromoxyd auf der Faser niedergeschlagen, dasselbe haftet aber sehr schlecht und ausserdem fällt die Beizung leicht unegal aus. Weit bessere Resultate werden erhalten, wenn die imprägnirten Cops getrocknet werden, wobei die Baumwolle 12,8 Proc. des in der Form von Chromisulfat aufgesaugten Chromoxyds bindet. Hieraus lässt sich leicht die Stärke der mit einem Bade von bestimmter Concentration erreichten Beizung bestimmen. Durch die nothwendige Trocknung der imprägnirten Cops wird aber die Beizung stets sehr unegal. Wesentlich günstiger gestaltet sich die Anwendung basischer Chromisulfate, die sich bekanntlich, im Gegensatz zu den entsprechenden Thonerdesulfaten, ohne Zersetzung erhitzen lassen. Die Dissociation dieser Salze wird, wie Liechti und Suida gezeigt haben, durch die Gegenwart von Natriumsulfat bedeutend verzögert. Trotzdem nehmen die Cops beim Behandeln in einer 70° heissen Lösung einer Beize von der Zusammensetung $Cr_2(SO_4)(OH)_4 + 2Na_2SO_4$ direct aus dem Bade erhebliche Mengen Chromoxyd auf. Immerhin lassen sich auf diese Weise nur sehr schwache Beizungen erhalten, dieselben sind aber egal. Weit günstigere Resultate werden erzielt, wenn die basischen Chromisulfate nicht durch Zersetzung von Chromsulfat oder Chromalaun, sondern durch Auflösen bestimmter Mengen von Chromoxydhydrat in Chromalaun oder noch besser in Chromisulfat hergestellt werden. Solche Lösungen lassen sich ohne Ausscheidung von Chromoxydhydrat auf 50 bis 60° erhitzen und geben bei diesen Temperaturen mit Leichtigkeit grosse Mengen Chromoxydhydrat an die Faser ab. Bei Anwendung gebleichter Cops lassen sich auf diese Weise kräftige und sehr egale Beizungen erzielen, die Führung der Bäder ist aber sehr schwierig, da sich die Basicität derselben natürlich fortwährend vermindert. In genau derselben Weise wie die basischen Chromisulfate lassen sich auch die Acetate und ganz besonders die Chloride verwenden; besonders letztere geben ganz vorzügliche Resultate und sei besonders in dieser Hinsicht das im Handel befindliche „Chlorchrom" von der Zusammensetzung $Cr_2Cl_2(OH)_4$ erwähnt. Es besteht natürlich bei diesen Beizen ebenfalls die Schwierigkeit der Führung der Bäder, die sehr rasch ihre Basicität verändern. Diese Schwierigkeiten sind durchaus nicht unüberwindlich, aber doch viel grösser als bei Anwendung alkalischer Lösungen von Chromoxyd. — Von Eisenbeizen kommt für die Zwecke der Baumwollfärberei im Allgemeinen und der Copfärberei im Besonderen nur das sog. salpetersaure Eisen oder Ferrisulfat in Betracht. Wird Baumwolle mit neutralen Lösungen von Ferrisulfat behandelt, so nimmt dieselbe eine geringe Menge Eisenoxyd auf, das sich durch nachfolgendes Waschen nur noch fester fixirt. Die unter diesen Bedingungen erreichbare Stärke der Beizung ist aber gering. Versetzt man dagegen die Ferri-

von Soda mehr oder weniger basisch, so werden Bäder erhalten, mit denen sich Beizen von jeder beliebigen Stärke erhalten lassen, und zwar um so leichter, je basischer und je verdünnter die Bäder sind. Nach der Eisenpassage werden die Cops noch einem Durchzug durch Soda unterworfen und dann gewaschen. Die Beize geht sehr egal an und bietet deren Anwendung auf Cops keine nennenswerthen Schwierigkeiten. Noch weniger ist dies der Fall, wenn die Eisenbeize auf eine vorhergegangene Gerbsäurebeizung gesetzt wird, wie dies wohl zumeist der Fall ist. Die Gerbsäurebeizung der Cops ist sehr leicht und ist beim Uebersetzen mit Eisen dann nur darauf zu sehen, dass die Ferrisulfatbäder nie sauer werden, sondern stets schwach basisch bleiben. — Andere metallische Beizen werden auf Baumwolle gegenwärtig nur noch selten angewendet. Das Waschen der Cops nach vollendeter Beizung ist von der allerhöchsten Wichtigkeit. In der Copfärberei ist das Ausziehen der Farbbäder eine Unmöglichkeit, da auf verhältnissmässig kleine Mengen Cops immer ein bedeutendes Volumen von Farbbad und dementsprechend Ueberschuss von Farbstoff vorhanden ist, die besten Resultate werden erhalten, wenn die Zusammensetzung des Mutterbades durch Zusatz von Ersatzbad constant erhalten wird. Dies ist selbstverständlich nur möglich, wenn die Bäder klar, also frei von unlöslichen Theilen bleiben. Dies ist aber nur möglich, wenn die gebeizten Cops nachträglich auf das sorgfältigste und, wenn nur irgend thunlich, mit heissem Wasser gewaschen werden. Selbst minimale Mengen loser Beize oder unausgewaschener Beizbäder machen die Farbbäder sehr rasch unbrauchbar und erzeugen stark abschmutzende, trübe Färbungen. Zum Auswaschen der Cops sind die Copfärbemaschinen selbst im Allgemeinen sehr schlecht geeignet, da die in Cops enthaltenen Verunreinigungen sich rasch in dem Waschbade anhäufen. Zum Waschen der Cops sind daher Apparate erforderlich, welche fortwährend frisches und reines Wasser durch die Cops zu ziehen oder drücken gestatten, und zwar dürfte es am vortheilhaftesten sein, das Waschwasser von innen nach aussen durch die Cops zu saugen. — Unter den beizenziehenden Farbstoffen, die auf die besprochenen Beizen gefärbt werden, sind viele in Wasser entweder ganz unlöslich, wie die Alizarine, oder nur in sehr unvollkommener Weise löslich. Solche Farbstoffe lassen sich natürlich nicht ohne weiteres anwenden, sondern müssen in Lösung gebracht werden entweder mit Hülfe von Alkalien, Alkalicarbonaten, Seifen oder alkalisch reagirenden Salzen, wie Borax, phosphorsaures Natron oder ähnlichen Salzen. Am besten und billigsten bewähren sich für diesen Zweck neutrale Seifen, neben welchen vortheilhaft gleichzeitig neutrales Türkischrothöl angewendet wird. Die Alkalicarbonate geben meist sehr unbefriedigende Resulte in Bezug auf Nuance, und noch schlechter bewähren sich die caustischen Alkalien. Ammoniak ist fast gänzlich unverwendbar, da die primären, aus dem Farbstoff und einer einzigen Base bestehenden Lacke die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigen, sich bei Gegenwart der geringsten Spur freien Ammoniaks mit Leichtigkeit in

Wasser zu lösen. Ganz besondere Schwierigkeiten bietet in dieser Hinsicht das Alizarin, das sich auf einem reinen Aluminiummordant überhaupt nicht fixiren lässt, wenn das Farbbad nicht Kalksalze enthält. Eine solche Zusammensetzung des Farbbades ist aber unmöglich angesichts der Nothwendigkeit, die Farbstoffe in Lösung anzuwenden. Bei Gegenwart von Kalksalzen würden dieselben mit den gelösten Farbstoffen sofort Niederschläge von unlöslichen Calciumlacken bilden. Es dürfte deshalb für alle diejenigen Farbstoffe der Orthodihydroxygruppe (beizenziehende Farbstoffe), welche wie das Alizarin Compoundlacke bilden, rathsam sein, dem Thonerde-, Chrom- oder Eisenmordant einen zweiten Calcium-, Magnesium- oder Zinkmordant folgen zu lassen. Die Ausfärbung kann dann, wenn sonst vortheilhaft, auch in ammoniakalischen Lösungen bewirkt werden. Für die Färbung der beizenfärbenden Farbstoffe auf Cops scheint Erban u. Specht's Verfahren (Pat. 54 057) vorzüglich anwendbar zu sein. Der Umstand aber, dass die Cops mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniak imprägnirt werden müssen, macht das Verfahren gänzlich werthlos für diesen Zweck, da beim Trocknen der so behandelten Cops das sich verflüchtigende Ammoniak das Alizarin von innen nach aussen führt, so dass nach dem Trocknen die äusseren Schichten der Cops weit mehr Alizarin als die inneren enthalten, wodurch natürlich die Färbungen unegal ausfallen. Werden aber die Cops ohne zu trocknen mit den Thonerdesalzen behandelt, so löst sich ein grosser Theil des in den Cops enthaltenen Farbstoffes, geht als Thonerdealizarat in Lösung und wird dann im Bade des Thonerdesalzes nach kurzer Zeit durch Aussalzung gefällt. Ganz ähnlich verhalten sich die meisten übrigen Alizarinfarbstoffe, ganz besonders wenn mit Thonerdesalzen gebeizt wird. — Einige wenige der basischen Farbstoffe, wie Bismarckbraun und Chrysoidin, vermögen sich ohne Beizen auf der Faser zu fixiren und lassen sich so mittels derselben auch auf Cops helle braune und orange Töne erzeugen. Echtheit kann aber diesen Färbungen gewiss nicht nachgerühmt werden, und sie kommen hier nicht weiter in Betracht, da echte Färbungen mit den basischen Farbstoffen sich nur auf einer Tanninbeize erzeugen lassen. Für die Erzeugung sehr brillanter, besonders heller Nuancen dient öfters eine Thonerdebeize mit Seife oder Türkischrothöl als Befestigungsmittel. Die auf solcher Beize erzeugten Färbungen haben sehr unbefriedigte Waschechtheit. — Die Tannirung der Cops geschieht unter denselben Bedingungen wie die der baumwollenen Garne, nämlich in einem 80 bis 90° heissen Bade. Die Garne bleiben bekanntlich längere Zeit in den Bädern, bis dieselben mehr oder weniger erkaltet sind. Dieses Verfahren ist natürlich in der Copfärberei nicht anwendbar. Es ist aber auch nicht nothwendig, da hauptsächlich in den mit Vacuum arbeitenden Copfärbemaschinen die Gerbsäure von der Faser mit erstaunlicher Schnelligkeit aufgenommen wird, eine Erscheinung, die unzweifelhaft auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, wie die Schnelligkeit, mit der die Färbung der Cops im Vacuum mit substantiven Farbstoffen vor sich geht. Eine Vacuumimmersion von 1 Minute in einem 5proc. Tannin-

bade bei einer Temperatur von 90° tannirt die Cops ebenso kräftig, als eine 4stündige Immersion von Strängen in einem Bad unter denselben Bedingungen; die Temperatur des Bades im letzteren Falle war nach 4 Stunden auf 34° gesunken. Die jeweils erreichte Stärke der Tannirung der Cops ist natürlich durchaus von der Concentration der verwendeten Bäder abhängig und dieser fast genau proportional. Nachdem die Cops mit dem Tanninbade imprägnirt wurden, wird, wie nach jeder Operation in der Copfärberei, zur Entfernung des Ueberschusses an Bad aus den Cops Luft durch dieselben gesaugt. Die Cops enthalten dann 1) die unmittelbar von der Faser absorbirte und festgehaltene Tanninmenge und 2) die in dem mechanisch aufgesaugten, nicht durch Aussaugen entfernbaren Quantum Tanninbad enthaltene Tanninmenge. Die Cops enthalten nach Imprägnirung ungefähr 70 Proc. ihres Trockengewichtes an nicht aussaugbarem Bade. Demgemäss hätten wir in 100 Kilogrm. auf einem 5proc. Tanninbade behandelter Cops 70 Kilogrm. nicht aussaugbares Tanninbad, entsprechend 3,5 Proc. Tannin vom Trockengewicht der Cops. Bei Extraction des in solchen Cops enthaltenen Gesammttannins fand Weber 3,898 Proc. Tannin, so dass also die Cops ungefähr 0,5 Proc. Tannin unter den angegebenen Bedingungen direct fixirten. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass die imprägnirten Cops beim nachträglichen Erkalten einen grossen Theil, wenn nicht die Gesammtmenge des in ihnen in Form von aufgesaugtem Bade enthaltenen Tannins assimilliren. Zu dieser Annahme veranlasst wesentlich die Beobachtung, dass von den 4 Proc. des von den Cops aufgenommenen Tannins etwa 0,3 Proc. sich mit grösster Leichtigkeit extrahiren lassen, während für die vollständige Extraction der bleibenden 3,7 Proc. eine 21stündige Extraction erforderlich war. — In derselben Weise wie Tannin lassen sich natürlich auch die übrigen in der Färberei üblichen Gerbstoffe verwenden. Des Hinweises werth erscheint die grosse Ersparniss an Tannin bei gleichstarker Tannirung von Cops und Strängen. Diese Ersparniss ist darauf zurückzuführen, dass die Tanninbäder stets auf gleicher Stärke erhalten werden und die von den Cops mechanisch festgehaltene Bademenge ihren Gesammtgehalt an Tannin an die Faser gibt. In Folge dessen ist zur Erzielung einer 1,5proc. Tanninbeizung auf Cops nur sehr wenig über 1,5 Proc. Tannin erforderlich, während zur Erzielung derselben Tannirung auf Strang beinahe 10 Proc. Tannin verbraucht oder besser gesagt vergeudet werden. — Die mit Tannin imprägnirten Cops dürfen unter keinen Umständen trocken werden, da sonst unvermeidlich das von der Oberfläche der Cops verdunstende Wasser die Egalität der Tannirung völlig zerstört. Am besten ist es, die tannirten Cops nach 4- bis 5-stündigem Stehen auf dem Brechweinsteinbade zu behandeln. Die verschiedenen im Handel befindlichen Antimonfluoride und Doppelfluoride sind unverwendbar, da dieselben die Metalltheile der Maschinen stark angreifen und der Tannirung eine stark graugrüne Färbung ertheilen, welche natürlich die Reinheit der Ausfärbung zerstört. Haben die Cops nach der Tannirung nicht lange genug gestanden, so werden die Brechwein-

steinbäder durch in dieselben gelangendes Tannin sehr rasch unbrauchbar. Ganz klar lassen sich die Brechweinsteinbäder nie erhalten, und es ist daher unvermeidlich, dass in denselben suspendirtes Antimontannat auf die Aussenseite der Cops filtrirt wird und dieselbe in der Folge sich auch etwas dunkler anfärbt als die inneren Partien der Cops. Dieser Uebelstand dürfte in Koblenzer's Apparat kaum auftreten, in Folge der zwischen den einzelnen Copschichten befindlichen Filterböden, er wird in Mommer's Apparat (S. 991) die Anwendung der basischen Farbstoffe zum wenigsten zu einer sehr heiklen Operation machen, wenn nicht ganz verhindern, während er in Crippin & Young's Maschine in einfacher und vollkommener Weise durch Ueberstülpen einer aus perforirtem Blech gearbeiteten und mit dünnem Stoff bedeckten Filterhaube über die Copträger vermieden wird. Ganz ebenso liegen die Verhältnisse, wenn die tannirten Cops mit Ferrisulfat fixirt werden. Es ist natürlich darauf zu achten, dass dieses Bad immer stark basisch erhalten wird, was entweder durch Sodazusatz, oder besser mittels Natriumacetat geschieht. Die auf dem einen oder anderen Bade behandelten Cops werden sodann gewaschen. Mit Ausnahme von Koblenzer's Maschine sind alle übrigen Copfärbemaschinen für das Waschen der Cops durchaus ungeeignet oder bedingen eine äusserst umständliche Arbeitsweise, da es unbedingt zu verwerfen ist, dasselbe Waschwasser wiederholt zum Waschen neuer Partien zu verwenden, wie das in all den Maschinen geschieht, die mit einem in geschlossenem Kreislauf arbeitenden Bade arbeiten. Das Ausfärben der auf die eine oder andere Weise gebeizten und gewaschenen Cops ist in all den Fällen, wo die angewandten basischen Farbstoffe keine Verwandtschaft zur ungebeizten Faser zeigen, höchst einfach, da die Führung der Bäder so gut wie keine Beaufsichtigung erfordert, indem die fixirbare Menge von Farbstoff durch die auf der Baumwollfaser fixirte Tanninmenge unveränderlich feststeht. Es ist deshalb im Interesse der grösseren Reinheit der Färbung auch angezeigt, mit Bädern von sehr mässiger Concentration bei einer Temperatur von 50 bis 60° zu arbeiten. Etwas anders verhält es sich mit den Farbstoffen, die, wie Bismarckbraun, Chrysoidin, Indoïnblau und mehrere der Rhodamine, schon die ungebeizte Faser färben. Es ist in diesem Falle geboten, um egale Partien zu erhalten, die Farbbäder in derselben Weise auf ihrer ursprünglichen Concentration zu erhalten, wie dies für die substantiven Farbstoffe erforderlich ist. — Zu den Pigmentfarbstoffen rechnet Weber alle diejenigen Farbstoffe, deren Fixirung auf der Faser weder direct, noch mittels Beizen, sondern nur in statu nascendi möglich ist. Solche Farbstoffe sind: a) die Entwickelungsfarbstoffe, b) die mineralischen (anorganischen) Pigmente, c) die Küpenfarbstoffe, d) das Anilinschwarz. Die meisten der Farbstoffe dieser vier Klassen sind in Folge ihrer meist sehr grossen Wasch- und Lichtechtheit von hervorragender Bedeutung in der Baumwollfärberei. — Als Entwickelungsfarbstoffe bezeichnen wir aus ihren Bestandtheilen direct auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass in der Folge auch andere Farb-

stoffe, deren Bildung auf einer einfachen, glatt verlaufenden chemischen Reaction beruht, in ähnlicher Weise Anwendung finden werden. Die Bildung der Azofarbstoffe beruht auf der Einwirkung einer aromatischen diazotirten Base auf Phenole, Naphtole, Amine und deren Derivate. Die einzelnen Componenten können entweder die sog. Halbprodukte der Theerfarbenfabriken sein oder aber auch Farbstoffe, soweit dieselben sich diazotiren lassen bez. im Stande sind, sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Die Bildung der Azofarbstoffe direct auf der Faser kann auf zwei Arten bewirkt werden. Wir können die Cops erst mit einer Lösung eines Diazosalzes behandeln und dann ein Entwickelungsbad folgen lassen, bestehend aus einer alkalischen Phenol- oder Naphtollösung, oder der Lösung eines Amines in Salz- bez. Essigsäure, oder wir können in umgekehrter Reihenfolge operiren und die Cops erst mit der Lösung des Entwicklers imprägniren und sodann im Bade des Diazosalzes behandeln. Beide Methoden geben sehr schlechte Resultate auf Cops, obgleich sie bereits mit ziemlichem Erfolg auf Garnen, Strang und auf Stückwaare angewendet werden. Der Grund des schlechten Resultates auf Cops besteht einfach darin, dass sich weder die Diazoverbindungen, noch die Entwickler auf der Faser fixiren lassen, so dass sie in der Folge im Moment der Farbstoffentwickelung zum grössten Theil abgespült werden, die Bäder verunreinigen und dieselben für den weiteren Gebrauch ganz unverwendbar machen. Hierzu kommt ferner, dass die Diazosalzbäder so ungemein zersetzlich sind, dass sie für den längeren Gebrauch untauglich sind. Es ist deshalb klar, dass auf der Faser entwickelte Azofarbstoffe für die Copfärberei nur dann in Betracht kommen können, wenn wir in der Lage sind, vor der Entwickelung des Farbstoffes entweder den Diazokörper oder den Entwickler in der Art einer Beize wasserecht auf der Faser zu fixiren. Entwickler dieser Art kennen wir zur Zeit noch nicht, auch wäre der Copfärberei mit solchen kaum gedient, da die Ausfärbung auf den zersetzlichen Diazosalzbädern für die Copfärberei wenig verlockendes bietet. Streng genommen kennen wir auch keine Diazosalze, die sich aus ihren Lösungen auf der Baumwollfaser fixiren, wohl aber besitzen wir eine Anzahl von substantiven Farbstoffen, die sich auf bekannte Weise leicht auf Baumwolle wasserecht fixiren und im Stande sind, bei Behandlung mit salpetriger Säure auf der Faser sich in Diazoverbindungen umwandeln zu lassen, die mit Aminen und Phenolen zu neuen Farbstoffen combinirt werden können, ohne dass die geringste Spur der Diazoverbindungen in die Entwickelungsbäder überginge. Farbstoffe dieser Art sind bekanntlich das Primulin, Diaminschwarz BO, RO und BH, Diaminblauschwarz E, Diaminbraun V, Baumwollbraun A und N. Einige ähnliche Farbstoffe sind für denselben Zweck von anderen Farbenfabriken empfohlen worden, liefern aber bei weitem nicht so gute Resultate als die vorerwähnten Cassella'schen Diaminfarbstoffe. — Die betreffenden Farbstoffe werden zunächst auf die Cops gefärbt und letztere sodann gut gewaschen. Mit Primulin gemachte Vorfärbungen können in kaltem Wasser gewaschen werden, während bei den

Diaminfarben, ganz besonders Diaminschwarz BO und RO, warme Waschwässer vorzuziehen sind. Eine Temperatur der Waschwässer in diesem Falle von ungefähr 45° gibt gute Resultate; Waschen in heissen oder kochenden Bädern führt zu grossen Verlusten an Farbstoff. Die völlig kalten Cops werden sodann in das Nitritbad gebracht, das ungefähr 0,5 Kilogrm. Natriumnitrit und 1,5 Kilogrm. Essigsäure (30proc.) enthält. Dieses Bad sollte so geführt werden, dass keine zu grossen Schwankungen in der Menge der jeweils vorhandenen salpetrigen Säure stattfinden. Die Berechnung der für jedes Kilo behandelter Baumwolle dem Bade zuzusetzenden Mengen von Nitrit und Essigsäure geschieht genau wie die Berechnung der Ersatzbäder für die Farbflotten. Die diazotirten Cops werden sorgfältig gewaschen und sodann sofort auf die Entwickelungsbäder gebracht. Letztere werden zweckmässig etwas kürzer geführt, als für die Zwecke der Strang- und Stückfärberei empfohlen wurde; 3- bis 5procent. Entwickelungsbäder erweisen sich am vortheilhaftesten. Bezüglich der Führung bez. Ergänzung dieser Bäder sei auf früher Gesagtes verwiesen. Nach der Entwickelung wird wieder gewaschen. Auf mit Primulin vorgefärbten Garnen lassen sich gelbe, orange, scharlachrothe, bordeauxfarbige, braune und violette Nuancen entwickeln, die alle ausserordentlich echt gegen Säuren, Alkalien und Seife sind. Leider ist deren Lichtbeständigkeit sehr unbefriedigend, und wäre es sicher ein lohnendes Unternehmen, einen echten Ersatz für das Primulin zu schaffen. Dagegen sind die aus den oben genannten Cassella'schen Diaminfarben entwickelten Färbungen theilweise von ganz ausserordentlicher Lichtechtheit und haben zweifellos eine grosse Zukunft. — Die Mineralpigmente sind für die Copfärberei von sehr untergeordneter Bedeutung.

Azofarbstoffe auf der Faser. Nach E. C. Kayser[1]) werden Baumwollgarn und Kattun in üblicher Weise durch möglichst concentrirte kochend heisse Lösung von Tannin oder Gerbstoff — z. B. 20 Proc. ihres Gewichtes an Sumach für den Anfang — genommen und nach vollkommenem Durchnässen in die Flüssigkeit bis zum Erkalten eingelegt, wonach man quetscht oder schleudert und in Zinnchlorid oder einem Antimonbad fixirt. So vorbereitetes Garn bindet bis zu 4 Proc. an Diazo- und von 2 bis 3 an Tetrazokörpern, wodurch volle Färbungen erhalten werden. Bei loser Baumwolle hat man die Schwierigkeit, dass sie grosse Wassermengen zum richtigen Arbeiten verlangt; es muss demgemäss an Gerbstoff bedeutend zugesetzt werden, wenn man nicht eine Vorrichtung hat, die starke Tanninlösung wiederholt durch die dichtliegende Wolle zu pressen. Es hat sich ergeben, dass die gleichzeitige Gegenwart von Metalloxyd neben der Gerbsäure nöthig ist, obwohl das Zinn- oder Antimonbad gelegentlich ohne Nachtheil durch Kreide- oder Kalkwasser ersetzt werden könne. Doch liesse sich zur Ersparung einer Operation Antimonsalz oder Zinkchlorid (Zinnchlorür ist in keinem Falle anzuwenden) direct der Diazolösung zusetzen; man hat dann schliesslich drei Operationen,

1) Färberztg. 4 S. 165.

wie beim Primulin. Die Concentration des Diazobades richtet sich nach dem zu färbenden Material und nach der Zeit, die man zum Aufziehen geben kann; lose Baumwolle erschöpft verdünnte Lösungen am leichtesten und kann in einer Concentration von 1 : 2000 vorgefärbt werden; für Kattun und Garn nimmt man Lösungen von 1 in 1000 oder 1 in 500. Auch verhalten sich die einzelnen Diazokörper etwas verschieden, indem die einen leichter aus mineralsaurer, die anderen aus essigsaurer oder mit Kreide neutralisirter Lösung aufziehen. Bezüglich der Entwickler, die etwa als $^{1}/_{5}$proc. Lösungen benutzt werden, ist zu bemerken, dass man die „Phenol"-Lösungen, zur Vermeidung jeder Spur freien Alkalis, am besten mit einem Ueberschuss des „Phenol" gegenüber dem Alkali (z. B. von Beta-Naphthol gegen kaustische Soda) bereitet und nach mässigem Verdünnen filtrirt. Amine löst man als salzsaure Salze und setzt gelegentlich essigsaures Natron zu. Wird Tannin oder Sumach durch färbende Gerbstoffe, wie Catechu oder Gambir, ersetzt, so fallen die Färbungen demgemäss anders aus. Von den auf Sumach-Zinn-Grundirung erhaltenen Färbungen seien hier die folgenden aufgeführt:

| | Zu diazotirende Base | Entwickler | Färbung |
|---|---|---|---|
| Oxyazofarbstoffe | Alpha-Naphtylamin | Beta-Naphtol | blauroth |
| | Beta-Naphtylamin | „ | scharlach |
| | Amidoazobenzol und -toluol | „ | roth |
| | Diamidotryphenylmethan | „ | orange |
| | Benzidin, Tolidin | „ | roth-rothbraun |
| | Rosanilin | „ | scharlach |
| | Dehydro-thio-$\pi$-toluidin | „ | roth |
| | Diamidostilben | „ | purpur |
| | Dianisidin | „ | violett |
| | Rosanilin | Alpha-Naphtol | braun |
| | Benzidin | Resorcin | orange |

Die Oxyazofarbstoffe zeichnen sich durch grosse Walk- und Säureechtheit aus; sie vertragen Hitze und Belichtung besser, wie die durch directe Copulation erzielten Töne.

| | Zu diazotirende Base | Entwickler | Färbung |
|---|---|---|---|
| Amidoazofarbstoffe | Rosanilin | $\alpha$-Naphtylamin | braun (nach Seifen) |
| | Rosanilin | m-Phenylendiamin | braun |

Die Amidoazofarbstoffe sind zwar sehr walkecht, aber meist zu säureempfindlich, um direct werthvoll zu sein. Sie lassen sich nach Art der Diaminfarben leicht auf der Faser diazotiren, indem man durch eine salpetrige Säurelösung zieht, und geben dann durch nochmalige Copulation sehr echte und tiefe Färbungen.

| | Zu diazotirende Base | 1. Entwickler | 2. Entwickler | Färbung |
|---|---|---|---|---|
| durch doppelte Copulation erzielt | Rosanilin | $\alpha$-Naphtylamin | $\alpha$-Naphtylamin | schwarzbraun |
| | Rosanilin | $\alpha$-Naphtylamin | $\alpha$- oder $\beta$-Naphtol | schwarzbraun |
| | Diamidotriphenylmethan | $\alpha$-Naphtylamin | m-Phenylendiamin | schwarz |
| | Benzidin | $\alpha$-Naphtylamin | $\alpha$- oder $\beta$-Naphtol | schwarz |

Das Färben der Cops auf Hydrosulfit-Küpe geschieht in der Weise, dass die klare Küpe ein oder mehrmals durch die Cops gesaugt wird, wo-

bei nach jeder Imprägnirung oxydirt wird. Es ist ganz unvermeidlich, dass beim Hindurchziehen der Küpe durch die Cops die Küpe mit der im Copfärbeapparat und in den Cops befindlichen Luft in Berührung kommt, so dass die Küpe bei jeder Operation sich durch theilweise zu Indigblau oxydirtes Indigweiss mehr oder weniger trübt. Im Sammelbade verschwindet diese Trübung zwar wieder ganz oder doch zum grösseren Theil, aber es ist rathsam, in der Maschine eine Filtrireinrichtung zu treffen, so dass stets nur die klare Küpe zur Imprägnirung der Cops dient. Die Oxydation scheint auf den ersten Blick gar keine Schwierigkeiten zu bieten und in gewissem Sinne ist das auch der Fall, indem einfaches Durchsaugen von Luft durch die imprägnirten Cops völlig genügt, um das Indigweiss vollkommen zu oxydiren. Es ist aber auffallend, dass das unter diesen Umständen erhaltene Blau von sehr geringer Schönheit ist. — Zur Erzeugung billiger Indigofärbungen werden die Garne erst mit Blauholz oder einem Theerfarbstoff grundirt und dann mit Indigo übersetzt. Es lässt sich dieses auch in der Copfärberei anwenden, es darf aber nicht vergessen werden, dass eine so gründliche Wäsche, wie sie die Garne nach der Grundirung erhalten, in der Copfärberei fast unmöglich ist. Es sollten deshalb nur solche Farbstoffe zur Grundirung der Cops verwendet werden, die waschechte Färbungen auf Baumwolle geben, da sonst die Küpen sehr rasch bis zur Unbrauchbarkeit verunreinigt werden. Am besten ist es überhaupt, die Grundirung zu unterlassen und den gewünschten Erfolg durch Uebersetzen der mit Indigo vorgefärbten Cops mit einem passenden Farbstoff zu bewirken. Es lassen sich so weit bessere Resultate erzielen, die Färbungen erscheinen viel voller und es bleibt vor allem die Küpe rein. Letzterer Vortheil ist jedenfalls ein sehr schwerwiegender. — Anilinschwarz ist bis jetzt nicht zu verwenden.

Copsfärberei. Nach L. Schreiner[1]) wird das Verfahren von Mommer & Cp. (S. 991) mit Erfolg in der Buntweberei von L. Povel & Cp. in Nordhorn ausgeführt.

Für Copsfärberei empfiehlt G. Winkler[2]) den Apparat von Hahlo (S. 991); bei der Vorrichtung von Grämiger (J. 1892. 974) wird die Flotte weniger oft durchgesaugt.

Zum Färben von ungesponnener Baumwolle empfiehlt A. Rusterholz[3]) die Vorrichtung von Jagenburg.

Zur Färberei loser Gespinnstfasern empfiehlt G. E. Sutcliffe[4]) eine drehbare Trommel.

Oxydationsschwarz auf loser Baumwolle[5]). Man löst

1) Färberztg. 4 S. 183.
2) Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie 1893 S. 547.
3) Färberztg. 4 S. *177.
4) Journ. Soc. of Dyers 1893 S. *61; Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie 1893 S. 231.
5) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 159.

4 Kilogrm. chlorsaures Natron in
40 Liter Wasser kochend, dann
15 Kilogrm. Anilinsalz,
$1^1/_2$ „ Anilinöl in
40 Liter Wasser,
ferner 1 Kilogrm. salpetersaures Kupfer in
10 Liter Wasser.

Wenn alle 3 Lösungen erkaltet sind, schüttet man sie zusammen, gibt 15 Liter essigsaure Thonerde 6° B. zu und ergänzt die Flotte auf 120 Liter. Die Beize wird in hölzernen Fässern aufbewahrt, während das Beizen selbst in Kupferkesseln, die in der Erde tief sitzen, vorgenommen wird. Die Baumwolle wird nun mit dieser Beize getränkt, indem sie $^1/_2$ Stunde darin umgearbeitet wird, dann kommt sie auf die Centrifuge. Diese befindet sich seitwärts vom Kessel auf einem erhöhten Fundament, so dass das Abflussrohr der Centrifuge in den Beizkessel mündet und die ablaufende Flotte wieder in den Beizkessel zurückläuft. Es wird ziemlich stark geschleudert, und ist der richtige Maassstab, dass 1 Kilogrm. Baumwolle beiläufig $^3/_4$ Liter Beize aufbrauchen darf. Die so geschleuderte Baumwolle wird dann in den Trockenraum auf Horden ausgebreitet, die Thüren geschlossen, warme Luft durchgesaugt, so dass die Temperatur etwa 35° ist und beiläufig 3 Stunden trocknen gelassen, dann wird durch einen Mann die Baumwolle umgeworfen und je nach Bedarf mehr oder weniger auseinandergezupft und so lange im Trockenraum gelassen bis die Farbe schön gleichmässig dunkelgrün ist. Die Oxydation dauert, wenn alles im richtigen Gange ist 8 bis 9 Stunden. Nach dem Oxydiren kommt die Baumwolle zum Chromiren. Man bereitet sich ein handwarmes Bad, indem man auf 100 Liter Wasser 80 Grm. chromsaures Kali und 40 Grm. Schwefelsäure 66° B. gibt, lässt die Baumwolle in diesem Bade $^1/_4$ Stunde umarbeiten und geht dann auf die Waschmaschine.

Zum Färben loser Baumwolle verwendet man nach C. Faesch[1]) in einer grossen Spinnerei in Cheshire ein System von Farbtrögen von etwa 1 Meter lichter Weite, in deren einzelnen Abtheilungen eine Anzahl Quetschwalzenpaare zweckmässig vertheilt und entsprechend dazwischen liegende Tauchwalzen angeordnet sind. Die Einrichtung für ein gutes Blauholzschwarz besteht aus einem Farbtroge für die Imprägnirung mit gerbstoffhaltigen und Blauholzbädern. Derselbe ist etwa 4,5 Meter lang und in 3 Abtheilungen getheilt, wovon jede mit einem Quetschwalzenpaare und einer Tauchwalze versehen ist; die durch das Motorengetriebe übertragene Tourenzahl der Quetschwalzen (20 Centimeter Durchm.) fördert 10 bis 12 Meter Baumwollwatte die Minute. Das Fassungsvermögen der einzelnen Abtheilungen ist möglichst gering gehalten, um mit sog. kurzen Bädern arbeiten zu können, ohne erhebliche Verluste an Farbstoff. Die Erfahrungen haben gelehrt, dass bei diesem Continuebetrieb ein durchgehends egaleres Imprägniren mit irgend

1) Leipziger Monatsschr. f. Textilindustrie 1893 S. 462.

welchen Lösungen erreicht wird, wenn die Fasermasse in allmählicher Reihenfolge verschiedene Concentrationen derselben Lösungen von verschiedenen Temperaturen durchläuft. Für ein gutes Blauholzschwarz wurde eine Doppelentwickelung angewandt bezw. sowohl Chrom- als Eisensalze bei der Farbbildung zur Wirkung gebracht, wodurch die wechselseitige Lackbildung energischer und beschleunigter vor sich geht. Die erste Mischung zum Einfärben der Baumwolle zu Schwarz während der ersten Durchzüge (Blauholz-, Kastanienholz- und Gelbholz-extract) liess sich in dem dreitheiligen Apparat in folgender Weise zur Wirkung gelangen: 1. Abtheilung: Concentration 2° B., Temperatur 50°. 2. Abtheilung: Concentration 6° B., Temperatur 80°, und 3. Abtheilung 4° B., Temperatur 40°. Zur Erklärung dieser Verfahrungsweise dienen folgende Beobachtungen. Lässt man die Baumwolle bei hoher Temperatur von 80 bis 100° durch die Quetschwalzen in die Flüssigkeit eintreten, so nässen sich die äussersten Faserschichten zu rasch durch, bilden eine hautartige dichte Umhüllung der inneren Faserpartien, verhindern dadurch ein nachhaltig durchgreifendes Austreiben der Luft und ein möglichst egales Durchtränken der Gesammtmasse, und weil ohnehin in der ersten Abtheilung eine hinreichende Gleichmässigkeit des Imprägnirens nicht stattfindet, so empfehlen sich eben zu Anfang schwächere Bäder. In der zweiten Abtheilung soll die concentrirte Lösung bei hoher Temperatur die erforderliche Menge an Farbsubstanz auf die Faser übertragen und der dritte Durchzug ein Egalisiren und die Temperaturreduction herbeiführen, welch letztere in gewissen Fällen berechtigte Berücksichtigung verdient mit Rücksicht auf die Ablagerung von Extractivstoffen aus ihren Lösungen auf das Fasermaterial. — Die Höhenlage der Quetschwalzen im Vergleich zum Inhalt der Gefässe ist eine solche, dass die Baumwolle 2 bis 3 Centim. unter dem Stande des Bades gequetscht wird. Die Construction des Quetschapparates für die ersten in Betrieb genommenen Maschinen entsprach derjenigen der Wäschemangeln; die untere in festen Lagen laufende Walze ist die getriebene (von Holz oder Metall), während die obere vortheilhaft mit Gummi- oder Flanellbezug für regelbaren Federhebel- oder Schraubendruck eingerichtet ist. Der Antrieb wird durch Riemen auf kegelförmigen Scheiben von einem Quetschapparat auf den anderen übertragen, um unregelmässigen Verzug ausgleichen zu können. Schon nach der zweiten Nassquetschung formen die Bänder unter sich ein gleichmässiges ganzes, in der Längsrichtung auffallend fest zusammenhaltendes Gefüge, welches sich, sobald es in der Flüssigkeit wieder flott wird, von selbst auflockert; die selbsttreibenden Tauchwalzen halten die Baumwolle mit möglichst stumpfem Winkel zwischen dem Quetschapparate unter der Flüssigkeit. Handelt es sich darum, die Gleichmässigkeit der Einnässung bezw. eine möglichst durchdringende Beizung oder Einfärbung des Materials zu erreichen, so wird auf dem ersten Imprägnirtrog eine Schlag- oder Stampfvorrichtung zu Hülfe genommen, wodurch die Baumwolle in getränktem Zustande mechanisch gestampft bez. elastischen Schlägen (600 die Minute) ausgesetzt

wird, was sich besonders für reine Unifärbungen als von wesentlichem Einfluss erwiesen hat. — Zur continuirlichen Speisung der Farbrecipienten werden in geeigneter Höhe Behälter aufgestellt, in denen die zur Verwendung kommenden Farbbäder genau auf Gehalt und Temperatur eingestellt sind; von diesen aus werden sie durch passende Röhrenleitungen im Verhältniss zur Erschöpfung der Passirbäder den letzteren durch automatisch geregelten Zulauf zugeführt. Hat die für Schwarz bestimmte Baumwolle die dritte Abtheilung und die dritte Quetschung im Extractapparat passirt, so tritt sie durch ein weiteres Druckwalzenpaar mit starker Pressung heraus, um ununterbrochen in die zweite Hauptabtheilung weiter geführt zu werden; diese ist zweitheilig und maschinell in gleicher Weise mit Walzeneinrichtung versehen; das erste Bad aus holzessigschwefelsaurem Eisen wird kalt durchzogen, das zweite, eine sehr schwache, etwas alkalisch gehaltene Lösung von doppeltchromsaurem Natron wird auf etwa 50° erwärmt. Dann wurde die unigefärbte ausgepresste Baumwolle in bereit gestellte Körbe selbstthätig und in gleichmässigen Faltenlagen ablegen gelassen, etwa 50 Kilogrm. der Korb; bei passender Anordnung kann eine grössere Anzahl von Körben angefüllt werden, ohne den Inhalt bez. den fortlaufend zusammenhängenden Filz zu trennen; eine Stapelzeit von 6 bis 12 Stunden bewirkt ein gründliches Entwickeln der Farblacke und Durchdringen der Fasermasse. Das Fertigfärben, Abdunkeln und Spülen geschieht auf einem Waschapparat ebenfalls in fortlaufender und ausgebreiteter Anordnung. Diese Maschine stellt einen 4 bis 5 Meter langen Wasserkasten dar, über den die nasse Fasermasse durch ein Walzenpaar eintritt; im gegebenen Falle taucht die schwarze Baumwolle zuerst in eine abgeschlossene Abtheilung, die mit einem schwachen Natronwasserglas- oder Sodabade beschickt ist, welch letzterem man nach Bedarf auch etwas Farbholzabkochung zulaufen lassen kann. Das darauffolgende Spülen geschieht durch mehrmaliges Eintauchen und Abquetschen in laufendem Wasser und darauffolgendes Bespritzen oder Beregnen mit reinem Wasser von oben, ohne dass die Masse weiter mit dem verbrauchten Wasser in Berührung kommt. Die Beregnung erfolgt mit Wasser, welches von oben aus perforirten, flachen Blechgefässen kommt und die Baumwolle durchdringt.

Für substantive Farbstoffe in der Halbwollfärberei ist nach F. Ackermann[1]) eine 2proc. Glaubersalzlösung das geeignetste Fixirungsmittel; die betr. Farbstoffe werden besprochen.

Einbadverfahren für Halbwolle. G. Mecklenburg[2]) empfiehlt auf 100 Th. Stoff 3 Th. calcinirte Soda, 4 Th. Ammoncarbonat, 5 Th. Weinsteinpräparat, 5 Th. Glaubersalz und 5 Th. Farbstoff. Das kohlensaure Ammoniak führt hauptsächlich die gleichmässige Färbung zwischen Wolle und Baumwolle herbei; dasselbe gibt dem Bade das Mehr an Alkali, welches die Baumwolle gebraucht, um sich intensiver wie die

1) Färberztg. 5 S. 33.
2) Färberztg. 4 S. 262.

Wolle zu färben. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass der einmal von der Baumwolle aufgenommene Farbstoff denselben nicht so leicht wieder an die Wolle abgibt, obwohl deren Affinität zum Farbstoff ja grösser ist.

Für Halbwollfärberei in einem Bade empfiehlt A. Lindemann[1]) Färben mit 15 bis 20 Proc. Glaubersalz bei 60 bis 70° in schwach alkalischen Flotten.

Benzidinfarben auf Wollgarn. H. Falke[2]) und F. Schwendy[3]) streiten sich über die Verwendung der substantiven Farbstoffe zum Färben der Wolle.

Echtroth auf Wolle. E. Herzinger[4]) verwendet walkechtes Rhodamin B mit Alizarinroth 1 WS. Für walkechte feurige Amaranthfarben dient z. B. als Ansud 10 Proc. Alaun und 4 Proc. Weinstein.

Ausfärbebad: 1,5 Proc. Essigsäure,
3 „ Weinsteinpräparat,
3 „ Alizarinroth 1WS,
1,2 „ Eminroth (Berlin. Akt.-Ges.).

Eminroth gibt auf saurer Flotte, als auch auf Alaun und Chrombeize walkechte Farben, jedoch werden mitverwebte baumwollene Leisten wie bei Tuchroth in der Walke schwachrosa angefärbt. Billige walkechte Scharlachfarben, welche für Flanelle und ähnliche Waaren bestimmt sind, siede man, um einen guten Stand gegen Alkalien in der Walke zu sichern, mit 3,5 Kilogrm. Alaun, 700 Grm. Zinnsalz, 700 Grm. Chlorzinn auf 35 Kilogrm. Wolle an und färbe mit einem geeigneten Ponceau aus. Nach der Walke ist es nothwendig, die Stoffe gleich auszuwaschen und zu trocknen. Auch das Walkroth G (Cassella) liefert in saurer Flotte sehr walkechte Färbungen. Stoffe, welche 3 Stunden gewalkt wurden, zeigten nicht im mindesten eingefärbtes Weiss, dasselbe erschien aber etwas gelblich, das lässt sich aber jedoch durch Verwendung eines bläulichen Weiss verdecken.

30 Kilogrm. Wolle-Scharlach,
1 „ 200 Grm. Walkroth G (Cassella),
3 „ Weinsteinpräparat,
1 „ Schwefelsäure,

$^1/_4$ Stunde kochen, fertig.

Das Diaminechtroth F (Cassella) ergibt auf Chrombeize ein Krapproth, welches wohl allen Anforderungen der Walkechtheit genügt. Man färbt am besten mit 5 Proc. Weinsteinpräparat und 2 bis 3 Proc. Farbstoff durch $^3/_4$stündiges Kochen an, setzt noch 3 Proc. Fluorchrom zu, um weiter $^3/_4$ Stunden zu kochen. Die Schwefelsäure des Carbonisationsprocesses verändert die so gefärbten Wollen in der Nüance, beim Neutralisiren mit Soda kommt jedoch die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein.

1) Färberztg. 4 S. 98.
2) Färberztg. 4 S. 193, 325 u. 358.
3) Färberztg. 4 S. 246 u. 326.
4) Färberztg.

Dunkelblau auf Wolle. E. Herzinger[1]) empfiehlt im allgemeinen beim Vorfärben mit Indigo zu bleiben, da Alizarinblau Indigo nicht ersetzen kann. Als Aufsatz auf Indigo nimmt er dann auf 2 Stück Tuche à 22 $^1/_2$ Kilogrm.

300 Grm. Echtblau R (Cassella),
160 „ Anthracitschwarz B,
60 „ Purpurblau,
20 „ Anthracengelb C,
3 Kilogrm. Weinsteinpräparat,
1 „ Schwefelsäure.

Die Stücke werden nach „mittelblau" Anblauen gespült, bei 50° in obiges Farbebad eingegangen, $^3/_4$ Stunden gekocht, dann gewaschen mit Walkerde, $^3/_4$ Stunden in Wasser gespült.

Blaufärben auf der Roulettekūpe. R. Brüll[2]) empfiehlt als Ansatz

15 Kilogrm. Indigo,
10 „ Kalk,
8 „ Natronlauge 35° B.,
10 „ Zinkstaub.

Dieser besitzt den Vortheil, dass die Küpe weniger rasch dick wird, als wenn nur mit Kalk allein gearbeitet wird, und hat den geringen Nachtheil, dass die Leute beim Arbeiten Kautschukhandschuhe benützen müssen. In Fällen wo Callicot, Molinowaare gefärbt wird, hat dies gar nichts auf sich, dagegen für Barchente und ähnliche Waare ist der Gebrauch von Handschuhen störend und ist dann besser mit dem Kalkansatz allein zu arbeiten. Das Ansetzen der Küpe selbst geschieht in der Weise, dass, nachdem sie mit Wasser zu $^3/_4$ gefüllt ist, 10 Kilogrm. gelöschter Kalk und 3 Kilogrm. Zinkstaub zugegeben werden, 1 Stunde der Rührer laufen gelassen wird, die nothwendige Menge angesetzter Indigo zukommt und über Nacht stehen gelassen wird. Den andern Tag kann man darauf das Färben beginnen. — Zum Färben indigoblauer Webegarne wird ebenfalls die Kalkzinkstaubküpe empfohlen[3]).

Vigognefärberei. Nach E. Waldhaus[4]) werden die Garne in 1proc. 30° warmer Sodalösung gewaschen, gespült, geschleudert und gefärbt. Beispiele für Melirungen aus einem Bade:

Hellblau: Kochend im Glaubersalzbade färben mit Diaminreinblau. Die Baumwolle färbt sich hellblau, die Schafwolle bleibt nahezu ungefärbt.

Hellblaugrau: Kochend im Glaubersalzbade mit Diaminschwarz BH. Bei dunkleren Nüancen färbt sich die Schafwolle röthlich an und wirkt diese Färbung sehr vortheilhaft.

Helldrap: Kochend im Glaubersalzbade mit

8 Diaminechtroth,
15 Diamingelb N pulv.,
150 Diaminschwarz RO.

---

1) Deutsches Wollengew. 1893.
2) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 832.
3) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 444.
4) Färberztg. 4 S. 313.

Die Baumwolle färbt sich blaugrau, die Schafwolle gold. Der Effekt ist sehr hübsch.

Dunkelgrau: Kochend im Glaubersalzbade mit

360 Diaminschwarz RO,
360 Diaminschwarz BH,
120 Diamingelb N pulv.

Die Baumwolle färbt sich dunkelblaugrau, die Schafwolle altgold.

Hell oliv: Kochend im Glaubersalzbade mit

100 Diaminschwarz RO,
25 Diamingelb.

Die Baumwolle färbt sich grau, die Schafwolle intensiv gelboliv.

Braun: Kochend im Glaubersalzbade mit

100 Diaminschwarz BH,
40 Catechubraun D (Berliner Akt.-Ges.).

Die Baumwolle färbt sich corinthbraun, die Schafwolle goldbraun.

Herstellung mehrfarbiger Gewebe durch Vorbeizen des Garnes vor dem Verweben. Nach H. Lange[1]) wird diese Art der Färberei, Wolle und Baumwolle in einem Gewebe zweifarbig, Wolle und Seide in einem Gewebe zweifarbig, oder Wolle, Seide und Baumwolle in einem Gewebe zwei- bez. dreifarbig in einem oder mehreren Farbbädern zu färben, jetzt viel ausgeführt; sie setzt genaue Bekanntschaft mit den Eigenschaften der zur Verwendung kommenden Farbstoffe voraus, da es nothwendig ist, zu wissen, unter welchen Bedingungen ein Farbstoff mehr die Seide, die Wolle oder die Baumwolle färbt. Die beim Färben der verschiedenen Gespinnstfasern anzuwendende Temperatur der Farbbäder (Baumwolle in kaltem bis heissem Bad, Seide in warmem bis kochend heissem Bad, Wolle in kochendem Bad) gibt, wenn man vom Färben mit Benzidin- und einigen anderen Farbstoffen absieht, schon die Möglichkeit, mit Farbstoffen von ähnlichen Eigenschaften mehrfarbige gemischte Gewebe zu erhalten. Ferner färben die sog. Säurefarbstoffe, wie Naphtolgelb S, Tartrazin, Orange, Ponceau, Eosin, Säurefuchsin, Säuregrün u. s. w. die Baumwolle nicht (sie sind sogar geeignet, Gemenge von Wolle und Baumwolle oder Seide und Baumwolle in versponnenem Zustand leicht zu erkennen), sie färben aber auch die Seide nicht in demselben Maasse wie die Wolle, d. h. die Seide bleibt in Geweben aus Wolle und Seide beim Kochen der Waare heller als die Wolle. — Wolle und Baumwolle lassen sich leicht in einem Gewebe zweifarbig färben, indem man die Wolle vorfärbt, das Gewebe passend beizt und die Baumwolle kalt oder lauwarm nachfärbt. — Ein weiteres Verfahren beruht auf der Eigenschaft vieler Farbstoffe, Farblacke zu bilden auf Gespinnsten, die mit Eisen-, Chrom-, Thonerde-, Kupfer-, Zinnsalzen u. s. w., mit Gerbsäuren, gerbsaurem Antimon u. s. w. gebeizt sind, also diese gebeizten Gespinnste zu färben, dagegen nicht gebeizte wenig odor gar nicht anzufärben. Es müssen daher diejenigen Theile des Gewebes, welche durch die einen Farblack bildenden Farbstoffe gefärbt werden sollen, vor dem Verweben des Garnes

1) Färberztg. 5 S. 49.

nimmt, also den betreffenden Farblack erhält, das nicht vorgebeizte dagegen ungefärbt bleibt. Hierauf kann das Gewebe noch beliebig überfärbt werden. — Man erhält z. B. ein zweifarbiges, wollenes Gewebe, wenn man einen Theil der Wolle vor dem Verweben mit chromsaurem Kali, mit Fluorchrom, mit Blaustein, mit Eisenvitriol, mit Alaun oder Zinnsalz ansiedet, die angesottene Wolle mit nicht angesottener Wolle zusammen verwebt und mit Blauholz, Gelbholz, Alizarin, Alizarinblau, Alizarin-Cyanin, überhaupt mit Farbstoffen, die zu ihrer Fixirung auf Wolle eines Metalloxyds bedürfen, ausfärbt. Die angesottene Wolle zeigt dann nach dem Ausfärben die Farbe des betreffenden Farblacks, wogegen die nicht angesottene Wolle je nach den Eigenschaften des verwendeten Farbstoffs nicht oder nur schwach angefärbt ist. Wird nun noch die Waare im sauren oder neutralen Bad nach gewöhnlicher Methode nachgefärbt, so wird die bis jetzt wenig oder gar nicht gefärbte, vorher nicht gebeizte Wolle überfärbt und zugleich nimmt die mit dem Farblack angefärbte gebeizte Wolle auch noch von dem betreffenden Farbstoff auf. Wird z. B. Wolle mit Fluorchrom angesotten, verwebt mit nicht angesottener Wolle und hierauf die Waare mit Blauholz ausgefärbt, so wird die angesottene Wolle schwarz gefärbt, die nicht angesottene Wolle erhält wenig Farbe. Färbt man nun noch das Gewebe mit Methylviolett nach, so erhält man ein schwarzes und violettes, zweifarbiges wollenes Gewebe. Färbt man die mit Fluorchrom oder chromsaurem Kali angesottene Wolle nach dem Verweben mit weisser Wolle mit Alizarinblau, färbt dann im Alizarinblau-Färbebad oder in frischem Bad mit Tartrazin nach, so erhält man ein grün und gelb gemustertes zweifarbiges wollenes Gewebe. — Ebenso lassen sich auch mehrfarbige baumwollene Gewebe herstellen. Wird Baumwollgarn mit Sumach und Antimonsalz vorgebeizt, verwebt mit nicht vorgebeizter weisser Baumwolle und wird dann das Gewebe mit solchen Farbstoffen ausgefärbt, die zu ihrer regelrechten Fixirung einer Beize bedürfen, so erhält man ein zweifarbiges baumwollenes Gewebe. Hierbei wird meistens die nicht vorgebeizte Baumwolle, wie es auch bei der nicht angesottenen Wolle der Fall ist, etwas angefärbt, doch lässt sich diese Färbung fast immer leicht durch ein schwaches Seifenbad (4 bis 5 Grm. Seife im Liter) entfernen. In diesem Seifenbad kann dann die Waare noch mit Benzidinfarbstoffen o. dgl. überfärbt werden. Färbt man z. B. ein aus vorgebeiztem und nicht vorgebeiztem Baumwollgarn hergestelltes Gewebe mit Safranin, so hat man nach dem Seifen ein roth und weiss gemustertes Gewebe; wird dasselbe zugleich im Seifenbad mit Chrysamin oder einem ähnlichen gelben Farbstoff schwach überfärbt, so wird das Gewebe roth und crème. — Färbt man das Gewebe mit Methylenblau, so erhält man nach dem Seifen ein blau und weisses Gewebe. Wird dasselbe mit Chrysamin im Seifenbad überfärbt, so wird dasselbe je nach der Menge des Chrysaminzusatzes grünlich-blau und crème oder grün und gelb; wird mit Benzopurpurin oder einem ähnlichen rothen Farbstoff im Seifenbad

überfärbt, so wird das Gewebe violett und roth. In derselben Weise können Capriblau, Nilblau, Paraphenylenblau, Neublau, ferner Malachitgrün, Methylviolett, Vesuvin u. s. w. angewendet werden. Für dunkle Farben beizt man die Baumwolle mit Sumach und Eisensalzen vor. Wird z. B. mit Sumach und holzessigsaurem Eisen vorgebeizte Baumwolle mit solcher, die mit Tannin und Brechweinstein oder Antimonsalz vorgebeizt wurde, zusammen verwebt, so erhält man durch Ausfärben mit Safranin ein dunkelrothes und rothes Gewebe. Ist noch Baumwolle, die nicht vorgebeizt wurde, mit verwebt worden, so wird das Gewebe dreifarbig, dunkelroth, roth und weiss. Selbstverständlich kann dieses noch mit Benzidinfarben u. s. w., wie schon oben erwähnt, im Seifenbad überfärbt werden. — Wie gerbsaures Eisen und gerbsaures Antimon zur Herstellung mehrfarbiger baumwollener Gewebe mit Anilinfarben benutzt werden, so können auch Eisensalze, Thonerdesalze, Chomsalze u. s. w. verwendet werden, um mehrfarbige Gewebe durch Ausfärben mit Alizarinfarbstoffen zu erhalten. Wird z. B. mit einem Chromsalz vorgebeizte Baumwolle mit solcher, die mit Alaun für Roth vorgebeizt wurde und mit weisser, nicht vorgebeizter Baumwolle zusammen verwebt, so erhält man durch Ausfärben in Alizarin nach dem Fixiren und Seifen ein braun, roth und weiss gemustertes Gewebe. Wird noch Baumwolle mit verwebt, die passend mit einem Eisensalz vorgebeizt ist, so wird das Gewebe braun, roth, weiss und lila. Im Seifenbad können die mit Alizarinfarben gefärbten Gewebe dann noch mit direct die Baumwolle färbenden Farbstoffen überfärbt werden; das braune, rothe und weisse Gewebe würde z. B. durch Ueberfärben mit Chrysamin je nach der verwendeten Menge desselben braun bis gelbbraun, roth bis orange, crème bis gelb gefärbt sein. Farbstoffe, die mit Eisen-, Chrom- und Thonerdesalzen ähnlich gefärbte Lacke geben, können natürlich nur zur Herstellung zweifarbiger Gewebe benutzt werden, wie z. B. Alizarinblau, Coeruleïn u. s. w., mit welchen vorgebeizte Baumwolle blau bez. grün, nicht vorgebeizte Baumwolle dagegen nicht gefärbt wird. — Wird Seide mit Eisenbeize vorgebeizt und mit nicht vorgebeizter Seide verwebt, so erhält man durch Ausfärben mit Blauholz im Seifenbad ein schwarzes und weisses Gewebe. Wird ein Theil der Seide vor dem Verweben mit Eisenbeize, ein anderer mit Alaun vorgebeizt und beide mit nicht gebeizter Seide verwebt, so erhält man durch Ausfärben mit Blauholz im Seifenbad ein schwarzes, lila und weisses Gewebe. Ebenso wie Blauholz bez. Holzfarbstoffe lassen sich Alizarinfarbstoffe, überhaupt Farbstoffe, die zu ihrer Fixirung auf Seide einer Beize bedürfen, gut verwenden. Wird Seide für Alizarinroth mit Alaun o. dgl. vorgebeizt, mit nicht gebeizter Seide verwebt, so erhält man durch Ausfärben mit Alizarin ein rothes und weisses Gewebe. Auch hier wird, wie es auch bei nicht angesottener Wolle der Fall ist, die nicht gebeizte Seide durch das Alizarin angefärbt; letzteres lässt sich jedoch von der Seide gut durch ein oder mehrere heisse Seifenbäder entfernen und zugleich wird durch die Seifenbäder das Roth auf der mit Thonerde vorgebeizten Seide geschönt. Wird neben mit Thonerde vorgebeizter Seide noch solche, die mit einem Chrom-

salz vorgebeizt ist, mit nicht gebeizter Seide verwebt, so wird durch Ausfärben mit Alizarin nach dem Seifen ein roth, braun und weiss gefärbtes Gewebe erhalten. Wird noch Seide mit verwebt, die mit Eisenbeize vorgebeizt ist, so wird das Gewebe vierfarbig, roth, braun, lila und weiss. Wird ein Gewebe, das aus nicht gebeizter Seide und aus Seide, auf der Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde fixirt ist, besteht, mit Alizarinorange gefärbt, so ist dasselbe nach dem Seifen lila, braun, orange und weiss. — Die erhaltenen mehrfarbigen Seidengewebe können im Seifenbad noch mit basischen Farbstoffen bez. mit Benzidinfarben, im angesäuerten Bad mit basischen und Säure-Farbstoffen überfärbt werden. Die weisse Seide erhält dann die Farbe der zum Nachfärben verwendeten Farbstoffe, während die mit den Farblacken gefärbte Seide die betreffende Combinationsfarbe zeigt. — Gemischte Gewebe, d. h. Gewebe aus Wolle und Baumwolle, aus Wolle und Seide, aus Seide und Baumwolle oder aus Seide, Baumwolle und Wolle, können ebenfalls in der erwähnten Weise mehrfarbig gefärbt werden. Wird Wolle mit roher oder gebleichter Baumwolle, sowie mit Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizt wurde, verwebt und nach gewöhnlicher Färbemethode für halbwollene Stoffe gefärbt, mit solchen Farbstoffen, die zu ihrer Fixirung auf Baumwolle einer Beize bedürfen, so wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle gefärbt, die nicht gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt bez. sie wird nur schwach angefärbt, wie dasselbe auch bei einem rein baumwollenen Gewebe der Fall ist. Durch ein schwaches Seifenbad lässt sich die Färbung der nicht gebeizten Baumwolle, falls dieses nöthig ist, wieder entfernen. Färbt man ein derartiges halbwollenes Gewebe mit Methylviolett, so wird die Wolle violett, die gebeizte Baumwolle violett gefärbt, die ungebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt; mit Vesuvin wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle braun, die ungebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt; mit Aumarin wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle gelb, die ungebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt; mit Safranin, Auramin und Orange im schwach mit Essigsäure angesäuertem Bad wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle orange gefärbt, die nicht gebeizte Baumwolle wird nicht gefärbt; mit Safranin und Ponceau wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle roth, die ungebeizte Baumwolle nicht gefärbt; mit Säureviolett, Säuregrün und mit Methylenblau wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle blau, die ungebeizte Baumwolle nicht gefärbt; mit Säuregrün und Brillantgrün wird die Wolle und die gebeizte Baumwolle grün, die nicht gebeizte Baumwolle nicht gefärbt. — Für einige Farben ist es zweckmässig, zuerst die Baumwolle genügend vorzufärben, dann ein Seifenbad zu geben, um den Farbstoff von der nicht gebeizten Baumwolle abzuziehen und hierauf in mit Essigsäure angesäuertem Bad die Wolle nachzufärben. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die Wolle und die gebeizte Baumwolle auch in verschiedenen Farben gefärbt werden können, sodass man dreifarbige Gewebe erhält. Auch können diese halbwollenen Gewebe noch mit Benzidinfarbstoffen überfärbt werden; die nicht gebeizte Baumwolle zeigt dann die Farbe der Benzidinfarbstoffe, während die Wolle und

die gebeizte Baumwolle die entsprechende Combinationsfarbe erhalten. — Ferner erhält man mehrfarbige halbwollene Gewebe, wenn man die für rein wollene und für rein baumwollene Gewebe angeführten Methoden mit einander combinirt. Wird mit Fluorchrom oder chromsaurem Kali angesottene Wolle, mit Chromsalz vorgebeizte Baumwolle, nicht angesottene Wolle und nicht gebeizte Baumwolle mit einander verwebt, so wird beim Ausfärben mit Alizarin die angesottene Wolle braun, sowie die vorgebeizte Baumwolle braun gefärbt, die nicht gebeizte Baumwolle und Wolle werden nicht gefärbt bez. die von letzteren im Färbebad aufgenommene Farbe kann durch ein Seifenbad abgezogen werden. Ist ein halbwollenes Gewebe hergestellt aus Wolle mit Alaun angesotten, aus Wolle mit Fluorchrom angesotten, aus Baumwolle mit Alaun für Alizarinroth vorgebeizt, aus Baumwolle mit einem Chromsalz für Alizarinbraun vorgebeizt, so wird durch Ausfärben mit Alizarin die mit Alaun angesottene Wolle roth, die mit Fluorchrom angesottene Wolle braun, die mit Alaun gebeizte Baumwolle roth, die mit Chromsalz gebeizte Baumwolle braun gefärbt. Wird nicht angesottene Wolle und nicht gebeizte Baumwolle noch mit verwebt, so können diese, nachdem das von denselben aufgenommene Alizarin wieder abgezogen ist, ein- oder zweifarbig überfärbt werden. Die Wolle ist dann in solchem halbwollenen Gewebe dreifarbig und die Baumwolle ebenfalls dreifarbig gefärbt. — Halbseidene Gewebe aus Seide und Baumwolle können, entsprechend vorbereitet, wie halbwollene Gewebe zwei- bez. mehrfarbig gefärbt werden. Ist Seide mit Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizt ist, sowie mit gebleichter Baumwolle zusammen verwebt, so lässt sich durch Ausfärben mit geeigneten Farbstoffen ein zweifarbiges Gewebe (Seide und gebeizte Baumwolle in einer Farbe, nicht vorgebeizte Baumwolle ungefärbt) oder ein dreifarbiges Gewebe (Seide und gebeizte Baumwolle in zwei Farben gefärbt, nicht vorgebeizte Baumwolle ungefärbt) erhalten. Durch Ausfärben solcher Gewebe in Safranin wird die Seide, sowie die vorgebeizte Baumwolle roth, die nicht gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt; mit Malachitgrün wird die Seide und die gebeizte Baumwolle grün, die nicht gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt; mit Capriblau wird die Seide und die gebeizte Baumwolle blau, die nicht gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt u. s. w. Wird die Seide zuerst mit Säuregrün gefärbt, dann die Baumwolle kalt mit Methylviolett nachgefärbt, so wird die Seide grün, die gebeizte Baumwolle violett, die nicht gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt; wird die Seide zuerst mit Säurefuchsin gefärbt, dann die Baumwolle kalt mit Malachitgrün nachgefärbt, so wird die Seide rothviolett, die gebeizte Baumwolle grün, die nicht gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt u. s. w. — Wird mit Eisen-, Chrom- und Thonerdesalzen passend vorgebeizte Seide mit nicht vorgebeizter Seide und mit nicht vorgebeizter Baumwolle verwebt, so erhält man durch Ausfärben mit Blauholz, Alizarin, Alizarinorange u. s. w. auf der vorgebeizten Seide die entsprechenden Farblacke, wogegen die nicht gebeizte Seide und die Baumwolle ungefärbt bleiben. Ist in einem halbseidenen Gewebe die Seide und die Baumwolle je mit einem Eisensalz,

beizte Seide lila, die mit dem Chromsalz vorgebeizte braun, die mit dem Thonerdesalz vorgebeizte roth, die mit dem Eisensalz vorgebeizte Baumwolle lila, die mit dem Chromsalz vorgebeizte braun, die mit dem Thonerdesalz vorgebeizte roth gefärbt, also Seide und Baumwolle je in drei Farben; ist noch nicht gebeizte Seide und nicht gebeizte Baumwolle mit verwebt worden, so wird sogar die Seide und die Baumwolle je in vier Farben erhalten: Seide lila, braun, roth und weiss, Baumwolle lila, braun, roth und weiss. Diese Gewebe können dann noch überfärbt werden, so dass die weisse Seide und die weisse Baumwolle in einer Farbe, oder auch in zwei verschiedenen Farben gefärbt ist. — In derselben Weise können Gewebe aus Seide, Wolle und Baumwolle mehrfarbig gefärbt werden, indem ein Theil der Seide, ein Theil der Wolle, sowie ein Theil der Baumwolle vorgebeizt, der andere Theil nicht gebeizt verwebt wird. Ist Seide mit Eisenbeize gebeizt, Wolle mit Fluorchrom angesotten, Baumwolle mit holzessigsaurem Eisen event. unter Zusatz von holzessigsaurer Thonerde gebeizt, so wird durch Ausfärben mit Blauholz und Gelbholz diese Seide, Wolle und Baumwolle schwarz gefärbt, die nicht gebeizte Seide, Wolle und Baumwolle wird nicht gefärbt. Ist ein Gewebe hergestellt aus Seide mit einem Chromsalz, aus Seide mit Alaun vorgebeizt, aus Wolle mit Fluorchrom, aus Wolle mit Alaun angesotten, sowie aus Baumwolle mit einem Chromsalz und aus Baumwolle mit Alaun vorgebeizt, so wird durch Ausfärben mit Alizarin die Seide braun und roth, die Wolle braun und roth, die Baumwolle braun und roth gefärbt. Ist noch Seide, Wolle und Baumwolle mit verwebt worden, die nicht vorgebeizt ist, so kann hiervon die Farbe durch ein Seifenbad wieder nahezu vollständig abgezogen werden. Durch Ueberfärben der so erhaltenen Waaren, sowie durch Anwendung verschiedener Beizen können bei derartigen gemischten Geweben sehr viele Farbenzusammenstellungen erhalten werden.

Das Färben seidener Spitzen, Tüllgewebe u. dgl. bespricht H. Silbermann[1]).

Kohlschwarz auf Seide. Nach L. Reinhardt[2]) beruht die Wirkung des Lyoner Kohlschwarz auf Bläuen. Verwendbar ist hierzu jede als Wäschebläue benutzte Pigmentfarbe. Den schönsten Erfolg aber liefert Berlinerblau. Dasselbe wird in einer Indigokugelmühle mit Wasser fein verrieben und einfach dem Avivirbade zugesetzt. Es haftet so fest auf der Faser, dass es durch noch so kräftiges Spülen, selbst in warmem Wasser nicht wieder vollständig zu entfernen ist. Das Abreiben verschwindet bei den dem Trocknen folgenden Operationen zur Erzeugung des nöthigen Glanzes vollständig. Die anzuwendenden Mengen sind je nach dem vorgefärbten Schwarz verschiedene, jedoch immer sehr geringe. Zu einer sehr schönen Färbung wurden z. B.

1) Färberztg. 4 S. 132.
2) Färberztg. 4 S. 81.

auf 1 Liter Flotte 0,2 Grm. Berlinerblau zugesetzt. Bei Weiterbenutzung des Bades sind nur 0,1 Grm. nöthig.

Schwarzfärben der Rohseide. Nach H. Silbermann[1]) verlor die Seide beim Färben 8,16 Proc. an Festigkeit und 40,9 Proc. an Elasticität.

Echte Farben auf Seide. Nach H. Silbermann[2]) genügen für Echtweiss die üblichen Schönungsmittel, Indigocarmin und verschiedene Marken des Anilinvioletts nicht, dagegen ist die alte ammoniakalische Cochenillelösung noch vielfach im Gebrauch. Von den neueren Farbstoffen finden das Alkaliviolett (Badische Anilin- und Sodafabrik) und das Mauveïn (Rosolan der Farbwerke Höchst) ausgedehnte Verwendung; das letztere wird vor dem Schwefeln nach dem Abkochen der Seide im frischen Seifenbade angewendet. Es gibt eine ganze Anzahl rother walkechter Farbstoffe. Von den alten wird die Cochenille für gewisse Möbel- und Robestoffe noch in erheblicher Menge verbraucht. Das Cochenillebad wird mit 5 bis 20 Proc. Cochenille angesetzt, 25 Proc. farbloser Gallusextract zugegeben und zusammen aufgekocht, während etwas Alaun zugefügt wird, um die Unreinigkeiten auszufällen. In das abgeklärte Bad wird 6 Proc. Weinstein und 3 bis 4 Proc. Zinnlösung (Zinnoxychlorid) vom Gewicht der Seide eingegeben, mit der Seide bei 50 bis 60° eingegangen und unter Umziehen die Temperatur nahe am Siedepunkt, jedoch ohne zu kochen, gehalten. Nach $^3/_4$ bis 1 Stunde ist die Farbe entwickelt, von deren Echtheit zu sprechen überflüssig ist. Einen willkommenen billigeren Ersatz für Cochenille bietet das Alizarin, dessen blau- oder gelbstichige Marken je nach dem Ton zu verwenden sind. Sehr klare Töne liefert das Alizarinroth RX der Farbwerke Höchst. Das Beizen mit Alaun wird nach der Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit der Beize, aus 6 Kilogrm. Alaun und 600 Grm. Krystallsoda auf 100 Liter Wasser, die zusammengekocht und erkalten gelassen sind, vorgenommen, indem man die Seide $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde behandelt und in der Flotte über Nacht liegen lässt. Nach dem starken Auswinden oder leichten Spülen wird in kaltem Wasserglasbade von 1° B. fixirt und sorgfältig ausgewaschen. Das Färbebad für Alizarin kann mit Marseiller Seife oder Bastseife angesetzt werden; egaler werden sie im ersten Falle, brillanter im zweiten. Auf etwa 100 Liter Flotte kommen 30 bis 40 Liter Bastseife und je nach der Beschaffenheit des Wassers und je nach dem Farbstoff 100 bis 200 Kubikcentim. käuflicher Essigsäure. Es empfiehlt sich, zuerst den Farbstoff, dann die Essigsäure zuzusetzen. Die Menge des ersteren beträgt für ein volles Roth etwa 35 bis 40 Proc. der Paste. Das Bad soll sehr sorgfältig gerührt werden, die Temperatur desselben nur langsam erhöht und zwar in der ersten halben Stunde nicht über 30 bis 35°, innerhalb einer Stunde bis zum Kochen getrieben und in $^1/_2$ Stunde ausgefärbt werden. Ebenso wie bei Cochenilleroth empfiehlt es sich, die

1) Färberztg. 4 S. 195.
2) Färberztg. 4 S. 66.

Seide in der Farbflotte erkalten zu lassen, was indessen, wenn weitere Partien gefärbt werden, nicht möglich ist. Nach dem Spülen wird in einem fetten Seifenbade kochheiss geseift und zwar für feurige Töne, wie Orange und Roth, 2, 3 Mal hintereinander in frisch angesetzten Seifenbädern. Die Lebhaftigkeit des Alizarinroths auf Seide übertrifft das Cochenilleroth. Avivirt wird mit 2 bis 3 Liter Essigsäure auf 100 Liter lauwarmen Wassers. — Die Alizarinfarben, sowohl in hellen, wie in dunklen Nüancen, zeichnen sich bekanntlich durch grosse Walk-, Schwefel- und Luftechtheit aus. Allerdings sind die Thonerdelacke einiger Farbstoffe, wie des Alizaringelbs, Coeruleïn und Galleïns, weniger walk- und und lichtecht. Wenn auch das Färben von bestimmten Nüancen, wie Roth, Blau, Braun u. s. w. keine Schwierigkeiten bereitet, ist das Tönen und Färben genau nach Muster die Sache der langjährigen Erfahrung. Andere Schwierigkeiten, welche noch nicht überwunden sind, bestehen darin, dass die Farben beim Nüanciren leicht streifig und unegal werden. Es empfiehlt sich daher beim Zusatz der Alizarinfarbstoffe behufs Nüancirung, das Bad auf 50 bis 60° abzukühlen, bei den dunklen Farben blos auf 70 bis 80°. Auch der Krapp findet noch, für tiefe und satte Nüancen, in der Foulardfärberei Anwendung und zwar die Garançinsorten, weniger die Krappblumen, die ein zu gelbstichiges Roth liefern. Die alaunirte bez. mit der Beize bedruckte Seide wird in einem mit Kleie und 35 bis 40 Proc. Sumachextract versetzten Bade nach dem in der Alizarinfärberei üblichen Verfahren ausgefärbt. Behufs Avivirung setzt man dem Bade Zinnsalz hinzu, doch leidet dabei die Echtheit. Als Tönungsmittel werden in gleichem Bade Quercitron oder Wau verwendet. — Die zahlreichen rothen Farbstoffe aus der Gruppe substantiver Baumwollfarben wie Brillant- und Benzopurpurine, können nur insofern Verwendung finden, als es sich um Farben handelt, bei welchen das Bluten nicht schadet, wie in Geweben mit dunklem Grund. Unter anderen rothfärbenden Farbstoffen derselben Gruppe ist das besonders feurig färbende Diaminscharlach B in der Seidefärberei voller Beachtung werth. Es liefert vollständig walk- und schwefelechte Färbungen, welche sogar nach der Behandlung im Stück etwas blaustichiger und voller werden. Das ebenfalls echte Diaminechtroth liefert satte, aber weniger glänzende Töne. Die Diaminfarben werden auf Seide mit Glaubersalz unter Zusatz von etwas Seife ausgefärbt; bei Trame und Organzin bei 80°, die Schappe wird kochheiss gefärbt. Durch Zusatz von Diamingelb N-Paste bez. Diaminviolett oder Rosazurin zum Diaminscharlachbade lassen sich bequem Nüancen von Orangelb bis Bordeauxroth erzielen. — Das bemerkenswerthe Primulinroth, aus Primulingelb auf der Faser nach dem bekannten Diazotirungsverfahren entwickelt, liefert eine satte Färbung, welche nach dem Seifen an Klarheit gewinnt und sich als sehr echt erwiesen hat. Das verwandte Produkt, das Thiochromogen, liefert etwas trübere Nüancen. Es sei schliesslich des ebenso schönen, wie echten Rhodamins gedacht, das mit Vortheil im frischen Seifenbade bei 70 bis 80° verwendet wird. Unter den waschechten rothen Farbstoffen mögen

Orseilleersatz (Cassella), Erika (Berl. Akt.-Ges.), verschiedene Marken des Echtroths, das Azocarmin, Bordeaux BX (Bayer) erwähnt werden. — Für Orange wird Orlean mit Potasche (50 bis 75 Proc. vom Gewicht des Farbstoffes) abgekocht und die abgeklärte Brühe direct zum Färben verwendet. Man geht bei 50° ein, zieht 5 bis 7 Mal um, treibt bis zum Kochen und zieht noch einige Male um; der Farbstoff egalisirt vortrefflich. Die Farbebäder werden aufbewahrt und gewinnen mit dem Alter an Klarheit der damit zu erzielenden Färbungen. Oefters wird eine Mischfarbe aus Orlean und Wau für Gelborange, wie unten beschrieben, verwendet. Bei dem dabei nöthigen Alauniren wird der Orleanfarbstoff geröthet, ebenso wie beim Absäuren. Deshalb soll mit Vorsicht und nur mit organischen Säuren avivirt werden. Orlean dient in der Echtfärberei ebenfalls als Grundfarbe, welche in dem zweiten Bade übersetzt wird. So erhält man ein volles und echtes Roth durch Uebersetzen des Orleangrundes in schwach mit Essigsäure gebrochenem Bastseifenbade mit Rosazurin G. Man geht bei 50° ein und bringt nachträglich zum Kochen, indem man gleichzeitig die weiteren Farbstoffmengen zusetzt. Durch Anwendung eines combinirten Bades aus Sulfonazurin und Rosazurin sind auf Orleangrund walk- und schwefelechte Modefarben herzustellen. Die Stärke des Orleangrundes muss selbstverständlich richtig getroffen werden; das Nüanciren und Egalisiren erfolgen bei diesem Verfahren mit Leichtigkeit. — Unter den künstlichen orangerothen Farbstoffen liefert das Alizarinorange gute Resultate. Das zum Nüanciren stark verwendete Phosphin wird in frischem Seifenbade aufgefärbt, meist mit Rhodamin und Alkaliviolett für walkechte Lilas, Rosa, Lachs u. s. w. Gelbe Farbstoffe stehen wohl in grösster Menge zur Verfügung, doch gibt es nicht viele, in denen die schöne und klare grünstichige Nüance mit genügender Echtheit verbunden ist. Die Reihe der glänzenden Nitrofarbstoffe und die gelben Azofarbstoffe leiden an dem grossen Uebelstande. fast alle unecht gegen Licht und Wäsche zu sein. Sehr viele schmutzen ausserdem stark ab. Leider sind die gelben Alizarinfarbstoffe auch nicht gut anwendbar, indem deren Thonerdelacke nicht brillant genug sind und sich zudem gegen Seife ebenfalls nicht ganz widerstandsfähig verhalten. Dagegen bieten die natürlichen Farbstoffe einige walkechte, aber nicht schwefelechte Farben. In erster Linie der substantive Berberitzenfarbstoff, der für dunkle Töne mit Alaun und Zinn vorgebeizt wird. Das Quercitron und seine Präparate, Flavin, Quercitronextract, werden ausser auf die Alaunbeize noch mit Zinn, ähnlich wie beim Cochenillescharlach aufgefärbt; die bedeutend lebhaftere Nüance ist aber in diesem Falle von geringerer Echtheit. Grünstichigere und reinere Töne liefert der oft benutzte Wau. Die alaunirte Seide wird mit der Wauabkochung, der etwas Potasche oder frische Seife (für helle Töne) zugesetzt ist, bei etwa 50 bis 55° ausgefärbt. Auch wird ein Orleangrund mit Wau übersetzt und umgekehrt; man alaunirt den Orleangrund und färbt in Wau aus, oder überfärbt Waugelb mit Orlean. Das letzte Verfahren ist zum Nüanciren geeigneter. Sehr echt gegen Luft, Licht und Alkalien, ist

Waugelb, aber gegen Säuren sehr empfindlich, was beim Aviviren zu berücksichtigen ist. Von den künstlichen Farben sind Chinolingelb spritlöslich und Primulingelb walkecht. Das Diamingelb, ebenfalls echt, ist etwas zu trübe. Dann genügen das Auramin, das ziemlich echte, aber säurenempfindliche Carbazolgelb, Walkgelb O und Azoflavin bei mässigen Anforderungen an die Waschechtheit. — Das Blau kann, wenn man von dem jetzt nur noch ausnahmsweise angewendeten Indigo absieht, nur mit künstlichen Farbstoffen walkecht hergestellt werden. In erster Linie kommt das spritlösliche Anilinblau (Bleu de Lyon, Spritblau, Gentianablau) in Betracht. Der in Alkohol gelöste Farbstoff wird in mehreren Portionen dem gebrochenen Bastseifenbade zugesetzt. Die Nüance hängt ausser von dem Farbstoff noch von der Behandlung ab, sie wird desto blauer bez. grünstichiger, je mehr Säure man anwendet und je stärker man das Bad erwärmt. Ein zweiter Farbstoff, der seiner guten Eigenschaften und leichter Anwendungsweise halber volle Beachtung verdient, ist das Victoriablau (Badische Anilin- und Sodafabrik), das in zwei Nüancen B und R geliefert wird. Das Auffärben geschieht in mit Essig- oder Schwefelsäure gebrochenem Bastseifenbade, doch färbt das Victoriablau in hellen Tönen auch in frischem heissem Seifenbade und lässt sich für Heliotrop, Hellgrau, überhaupt helle Modenüancen sehr gut mit Rhodamin und Phosphin combiniren. Trübe, blaue Nüancen, die besonders zu Mischtönen, wie Marineblau, dunkles Heliotrop, Dunkelgrau geeignet sind, ergibt das Indulin, dessen spritlösliche Marken vollkommen walkechte Töne liefern, und ähnlich wie das Anilinblau gefärbt werden. Das Diaminblau, Alizarincyanin und Alizarin- oder Anthracenblau liefern brauchbare graublaue Nüancen. Unter den waschächten blauen Farbstoffen sind zu bemerken: die wasserlöslichen Induline und Nigrosine, Nilblau, Nachtblau und Basler-Blau, die je nach der Combination mit anderen Farbstoffen in neutralem oder saurem Bade gefärbt werden. Unter den walkechten Misch- und Modefarben kommen zuerst die Alizarinfarben in Betracht, besonders ihre Chromlacke oder gemischten Thonerde- und Chromlacke, die sowohl für sich allein, wie als Uebersetzungsfarben und Nüancirungsmittel, für Gelbholz, Quercitron, Catechubraun u. dgl. vortreffliche Dienste leisten. Auch kann in einem Bade mit Quercitronextract und Galleïn, Alizarin-Roth, Bordeaux u. dgl. gefärbt werden. Die moderne Malvenfarbe wird z. B. mit Quercitron, Alizarinbordeaux und Galleïn erzeugt; das Olivgrün oder Braunoliv mit Alizarinorange und Coeruleïn, je nach dem Verhältniss; ein schönes Grenat mit Alizarinbordeaux auf Catechugrund; Grau (vieux argent) mit Anthracenblau, Coeruleïn und geringen Mengen von Alizarinorange u. s. w. — Von Farbstoffen, die sich als walkecht bewährt haben, werden von den älteren noch das Jodgrün als Nachtgrün verwendet. Die Orseille, in saurem Bade aufgefärbt und in schwachem Potaschebade entwickelt, liefert ein echtes Violett. Ein gutes Violett wird mit Diaminviolett erzielt. Von den beizenziehenden haben sich das Solidgrün (Dinitrosoresorcin) auf Eisenbeize, das Chromviolett und Gallaminblau (Geigy) bewährt.

Zeugdruck (vgl. S. 993). Farbstoffe der Indulinreihe empfiehlt G. Ulrich[1]) für den Zeugdruck.

Aetzen von Indigo. A. Kertesz[2]) empfiehlt als Reserve Rhodankalium.

Indigoverlust beim Beizen. E. Schnabel[3]) zeigt, dass ein Weinsteinzusatz an Stelle der Schwefelsäure den Sud weit weniger zerstörend macht und vor grossem, allzuoft unberücksichtigten Schaden bewahrt.

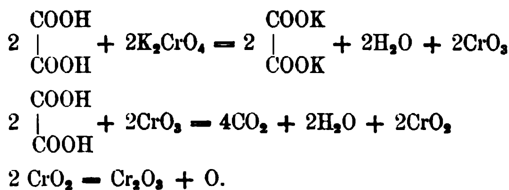
Reserven und Aetzen im Zeugdruck bespricht Prudhomme[4]). Reservagen sind bestimmt, die Fixirung der Beizen oder Farbstoffe zu verhindern, bez. letztere zu zerstören. Enlevagen bezwecken, entweder der Faser die Beizen oder Farbstoffe zu entziehen, welche ganz oder theilweise bereits fixirt waren, oder die letztere zu zerstören. Reservagen wirken mechanisch oder chemisch oder auch Beides zusammen, während Enlevagen ausschliesslich chemisch wirken. Nach der Zeit der Erfindung dieser Verfahrungsweisen sind die Reservagen älter als die Enlevagen. Erstere haben wir von Indien oder China gelernt. Um weisse Muster auf farbigem Grund zu erhalten, bestrich man die weiss zu erhaltenden Stellen, bevor man den Stoff in das Farbbad brachte, mit geschmolzenem Wachs. Das Weiss erschien dann wieder, sobald man die Stoffe durch kochendes Wasser zog. Das Wachs kam zum Schmelzen und konnte von der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschöpft werden. Dieses anscheinend sehr ursprüngliche Verfahren wird heute noch mit einigen Abänderungen in der Seidenfärberei angewandt. Die Reservagen bieten im Vergleich zu den Enlevagen manche Nachtheile. Die Anwesenheit unlöslicher Stoffe macht den Walzendruck wenn nicht unmöglich, so doch schwierig. Während des Färbens oder Klotzens auf der Druckmaschine befinden sie sich in Berührung mit einer verhältnissmässig sehr grossen Menge Flüssigkeit, welche das Bestreben hat, die löslichen Theile zu lösen, und zum Schaden der Feinheit und Schärfe der Zeichnung ein Ineinanderfliessen verursacht. Aus diesen Erwägungen sind die Reservagen meist wieder verschwunden oder doch auf eine beschränkte Zahl von Anwendungen reducirt.

Indigosalz in Zeugdruck. Nach G. Ulrich[5]) bringen Kalle & Co. unter dem Namen „Indigosalz“ eine fast farblose Paste in den Handel, welche die Bisulfitverbindung des Orthonitrophenylmilchsäuremethylketons enthält. Die in Wasser leicht lösliche Paste wird bei 35° flüssig und zersetzt sich bei 50° unter Abscheidung von freiem Keton. Um in der Faser Indigo zu erzeugen, wird der Stoff entweder mit Indigosalzlösung beklotzt und mit Natronlauge bedruckt oder mit Indigosalz

1) Mittheil. d. technol. Gew.-Mus. in Wien 1892 S. 292; Färberztg. 4 S. 134.
2) Mittheil. d. technol. Gew.-Mus. in Wien 1892 S. 298.
3) Färberztg. 4 S. 129.
4) Monit. scient. 1893; Färberztg. 4 S. 361; Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1893 S. 404.
5) Färberztg. 5 S. 1.

bedruckt und durch Natronlauge gezogen. In die verflüssigte Paste wird die nothwendige Menge Wasser eingerührt, die erhaltene Lösung lässt sich gleichmässig klotzen. Nach dem Trocknen kann das präparirte Gewebe dann längere Zeit bei Lichtabschluss aufbewahrt werden. Am Licht färbt es sich erst gelb, dann grünlich und gibt beim Entwickeln schlechtere Resultate. Die Natronlauge wird nicht zu stark verdickt. Am besten hat sich eine aus gleichen Theilen Britishgumverdickung und Natronlauge von 40° B. bestehende Druckfarbe bewährt. Die mit Natronlauge bedruckten Stellen werden nach dem Druck schwach fleischroth und dann dunkelgrün. Die blaue Farbe erscheint erst, wenn das Gewebe gewaschen, gesäubert und wieder gewaschen ist. Die Druckfarbe kann auch durch directes Einrühren der Paste in die Verdickung hergestellt werden.

*Aetzen von Küpenblau nach dem Chromatverfahren.* Nach J. *Mullerus* und J. *Margulies*[1]) lässt sich die Wirkung der Oxalsäure beim Aetzen folgendermaassen erklären: Durch die Einwirkung der Schwefel-Oxalsäure wird Chromsäure in Freiheit gesetzt, mit welcher die Oxalsäure ein annehmbares intermediäres Chromoxyd bildet, welches sich sofort zersetzt unter Sauerstoffabgabe, welcher in statu nascendi unter Bildung von Sesquioxyd den Indigo zu Isatin oxydirt. Die Elemente der Gruppe des Chroms, Molybdän, Wolfram, Uran und das dem Chrom sehr ähnliche Mangan bilden Oxyde der Form $MoO_2$, $WO_2$, $UrO_2$ und $MnO_2$, es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass das Chrom ein Oxyd der Form $CrO_2$ bildet, welches als das intermediäre hypothetische Chromoxyd angenommen werden kann. Die Wirkung der Oxalsäure beim Aetzen des Indigo lässt sich demnach durch folgende hypothetische Gleichung darstellen:



$$2\ \begin{matrix}COOH \\ | \\ COOH\end{matrix} + 2K_2CrO_4 = 2\ \begin{matrix}COOK \\ | \\ COOK\end{matrix} + 2H_2O + 2CrO_3$$

$$2\ \begin{matrix}COOH \\ | \\ COOH\end{matrix} + 2CrO_3 = 4CO_2 + 2H_2O + 2CrO_2$$

$$2\ CrO_2 = Cr_2O_3 + \underline{O}.$$

Dass sich bei diesem Process ein hypthetisches Oxyd bildet, steht nicht allein da, es ist eine bekannte Thatsache, dass bei Einwirkung von Chlorsäure auf Indigo bez. dessen Sulfosäure oder das Natriumsalz derselben nicht sofort eine Entfärbung entsteht, hingegen ist die Entfärbung augenblicklich bei Hinzufügung von schwefliger Säure bez. eines Salzes derselben, es beruht dieses vermuthlich auf der momentanen Bildung eines intermediären niedrigeren Chloroxydes.

*Aetzen der Diaminfarbstoffe.* Nach A. *Kertesz*[2]) lassen sich die Diaminfarbstoffe, wie überhaupt die Azofarbstoffe, mit Reductionsmitteln alle mehr oder minder leicht ätzen, ihr Verhalten ist jedoch ver-

1) Färberztg. 4 S. 284.
2) Färberztg. 5 S. 84.

schieden, je nachdem, ob sie mit Zinkstaub- oder Zinnsalzätze reducirt werden. Von diesen beiden Aetzen ist die Zinkstaubätze die ältere und wird besonders beim Handdruck zum Aetzen von Wolle und Seide seit längerer Zeit verwendet. Im Rouleauxdruck ist sie in der Verwendung weniger bequem, als die Zinnsalzätze; sie besitzt jedoch den wesentlichen Vorzug, dass sie in fast allen Fällen ein besseres Weiss liefert, als mit der Zinnsalzätze erhältlich ist. Beim Aetzen mit Zinnsalz sind theils die sauren Reductionsprodukte der Farbstoffe an sich selbst schwach gefärbt, theils fixirt sich bei Anwendung stärkerer Zinnsalzätzen immer etwas Zinnhydrat auf der Faser, welches sich beim Dämpfen gelblich färbt, so dass das Weissätzen mit Zinnsalz bei dunkleren Nuancen immerhin schon zu den schwierigen Operationen zählt. Nichtsdestoweniger wird beim Aetzen der directfärbenden Farbstoffe die Zinnsalzätze überwiegend verwendet und nur allmählich gewinnt das Aetzen mit Zinkstaub (soweit Weissätzen in Betracht kommt) auch beim Rouleauxdruck an Interesse. Die Vortheile der Zinkstaubätze (oder wie sie nach heutiger Zusammensetzung richtiger genannt werden kann, der Hydrosulfitätze) ist, dass sie die Faser in keiner Weise angreift und dass sie ein reineres Weiss liefert, als die Zinnsalzätze. Dagegen wird derselben zum Vorwurf gemacht, dass sie sich zu leicht in die Gravüren einsetzt, und sich nicht lange aufbewahren lässt. Dem Einsetzen der Druckfarbe scheint durch gutes Verreiben des Zinkstaubes mit der Verdickung (wozu die sogenannten Indigomühlen vorzügliche Dienste leisten) und durch Anwendung von Bürsten als Auftragwalzen so ziemlich vorgebeugt werden zu können; die Haltbarkeit der Druckfarbe ist bei Einhaltung richtiger Verhältnissmengen keine zu schlechte. In untenstehendem Verhältnisse zusammengesetzt, hielt sich die Druckfarbe einen Tag und nur der am Abend zurückkommende Rest musste fortgeschüttet werden, was bei den geringen Kosten dieser Aetze nicht schwer ins Gewicht fällt. Man trägt der Zersetzlichkeit am besten Rechnung, indem man die gut verriebene Zinkstaubverdickung vorräthig hält und das Bisulfit erst jeweilig vor der Verwendung zugibt. Für Buntätzen dürfte dagegen die Zinnsalzätze in den meisten Fällen der Zinkstaubätze überlegen sein, weil der grösste Theil der basischen Farbstoffe durch Zinkstaub reducirt wird, während mit Zinnsalz die Reduction keine so weitgehende ist.

Als Zinnsalzätze für Weiss dürften folgende Verhältnisse gute Resultate geben:

10 Liter essigsaures Zinn von 18° B.,
2500 Grm. Weizenstärke,
3000 „ Zinnsalz,
1200 „ Essigsäure von 6° B.,

kurze Zeit kochen, dann, so lange noch warm, zugeben:

1400 Grm. essigsaures Natron

und ohne zu rühren erkalten lassen.

Nach dem Druck wird auf dem Mather-Platt einige Minuten gedämpft, gewaschen und, wenn nöthig, schwach abgesäuert.

Beim Dämpfen heller Nüancen genügt eine einmalige Passage durch den kleinen Mather-Platt, während bei dunklen Tönen ein zweimaliges Passiren nöthig ist.

6000 „ Gummilösung und
800 „ Glycerin

werden in einer Reibmühle 4 bis 5 Stunden laufen gelassen, dann vor der Verwendung

900 Kubikcentim. Ammoniak, 0,9 spec. Gew.,
1800 „ Bisulfit von 38° B.

zugefügt. Nach dem Drucken wird 3/4 bis 1 Stunde gedämpft, dann schwach in mit Salzsäure angesäuertem lauwarmen Bade abgesäuert und gewaschen.

Alizarincardinal (dunkel) auf Baumwollstoff (Druck) nach G. Stein[1]).

| | | |
|---|---|---|
| 150 | Grm. | Alizarincardinal (Bayer), |
| 150 | „ | essigsaure gebrannte Stärke-Verdickung, |
| 500 | „ | essigsaure Weizenstärke-Verdickung, |
| 53 | „ | essigsaure Thonerde von 12° B., |
| 54 | „ | salpetersaure Thonerde von 12° B., |
| 93 | „ | essigsaurer Kalk von 15° B. |
| 1000 | Grm. | |

Alizarincardinal (hell) auf Baumwollstoff (Druck).

| | | |
|---|---|---|
| 50 | Grm. | Alizarincardinal (Bayer), |
| 200 | „ | essigsaure gebrannte Stärke-Verdickung, |
| 450 | „ | essigsaure Weizenstärke-Verdickung, |
| 17 | „ | essigsaure Thonerde von 12° B., |
| 18 | „ | salpetersaure Thonerde von 12° B., |
| 30 | „ | essigsaurer Kalk von 15° B., |
| 235 | „ | essigsaure gebrannte Stärke-Verdickung. |
| 1000 | Grm. | |

Man druckt das Alizarincardinal, ein richtiges Alizarinderivat, am besten auf ungeöltem Baumwollstoff, dämpft 1 Stunde mit 1/2 Atm. Druck, kreidet, walzt und seift 20 Minuten bei 30°. Mit Thonerde-Kalksalzen liefert das Alizarincardinal bordeauxrothe Töne, mit Chrom- und Thonerdemordants braune Nüancen. In dunklen Tönen ist die Lichtechtheit des Alizarincardinals als gut zu bezeichnen, in hellen Schattirungen ist es jedoch lange nicht so lichtecht wie das Alizarinbordeaux (Bayer). Chlorecht ist das Alizarincardinal nicht.

Für Herstellung beiderseitig gerauhter Waare gibt E. Lauber[2]) verschiedene Druckvorschriften. — Druck auf gerauhter Waare wird beschrieben[3]).

Anilinschwarz[4]). Ferrocyanschwarz für Druck.

| | | |
|---|---|---|
| 4,6 | Liter | Wasser, |
| 460 | Grm. | Stärke, |
| 112 | „ | British gom, |
| 225 | „ | Chlorsaures Kali, |
| 168 | „ | Ferrocyankalium, |
| 28 | „ | Chromsaures Blei (Chromgelb). |

1) Färberztg. 4 S. 287.
2) Färberztg. 4 S. 102.
3) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 1267.
4) Oesterr. Wollenindustrie 1893 S. 7, 386, 1089 u. 1142.

Man mischt gleiche Theile von dieser Mischung mit gleichen Theilen der folgenden Anilinmischung:

4,6 Liter salzsaure Anilinlösung 9° B.,
1,8 Grm. British gom.

Zum Buntätzen foulardirt man nach F. Grafton die Stücke erst durch Tannin, 6 Grm. Tannin auf 1 Liter Wasser, und darauf durch Brechweinstein, ebenfalls 6 Grm. auf 1 Liter, wäscht aus und trocknet. Man bereitet sich darauf die Anilinbeize wie folgt:

2.722 Grm. chlorsaures Kali kochend gelöst in
27¼ Liter Wasser,
6.804 Grm. Ferrocyankalium kochend gelöst in
27¼ Liter Wasser.

Man mischt die beiden Lösungen, lässt sie erkalten und gibt eine Mischung von

6,815 Grm. Anilinöl mit
6,815 „ Salzsäure

hinzu. Die so bereitete Farbe kann als Stammfarbe aufbewahrt werden, vor der Verwendung gibt man noch für 1 Liter Farbe 10 Grm. Salzsäure zu.

Ist der Stoff so foulardirt und getrocknet, so wird er bedruckt:

57 Grm. Methylenblau oder ein anderer basischer Farbstoff werden in
300 Kubikcentim. Holzessig und
300 „ Wasser gelöst und

4 Liter einer verdickten Reserve zugegeben, welche beiläufig

475 Grm. essigsaures Natron und
275 „ British-Gum

für 1 Liter Reserve enthalten.

Nach dem Drucken wird, wie üblich, gedämpft und gewaschen.

Das Oehler'sche Lederbraun (Pat. 57429) eignet sich nach F. V. Kallab[1]) besonders für Jute und Leder. Echtgrau E. G. R. ist besonders für Baumwolle wichtig. Für Baumwolldruck werden z. B.

40 Grm. EGR in
200 „ Essigsäure (8° B.) und
260 „ kochendem Wasser gelöst; diese Lösung wird in
200 „ Traganthschleim 1:20 eingetragen, die Masse kochen gelassen, und es werden dann zugesetzt:
100 „ Stärke, welche gut zu verkochen ist. Die Masse wird bis zum Erkalten gerührt und die kalte Lösung von
80 „ Tannin und
15 „ Weinsäure in
105 „ Wasser gelöst

unter fleissigem Rühren zugesetzt.

Man dämpft eine Stunde ohne Druck bei 75° C. führt durch Brechweinsteinlösung (5 Grm. auf 1 Liter) und wäscht. Die Anwendung der Brechweinsteinlösung kann nöthigenfalls auch unterbleiben, weil die Seifenechtheit nur wenig beeinflusst wird.

**Verschiedenes.** Färberei der Wollhüte beschreibt E. Herzinger[2]). — R. Möhlau[3]) das Färben von Quarzsand mit Azofarbstoffen.

1) Mittheil. d. technol. Gew.-Mus. in Wien 1892 S. 223.
2) Färberztg. 4 S. 282.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 255.

Waschechte rothe Zeichenstifte zum Zeichnen der Wäsche, sowie zum Drucken und Färben ohne Beize. Nach A. Genzsch und K. Klimosch (D. R. P. Nr. 69 054) setzt man zu ungefähr 5 Grm. Kongoroth und 1 Grm. Alizarin etwa 1 Grm. fein geriebenen Pyrolusit, zerreibt diese Mischung gut und übergiesst sie mit verdünnter Salzsäure. Dann werden etwa 8 Grm. Glaubersalz und 10 Grm. Türkischrothöl und etwas Gallussäure zugesetzt, welch letztere vorher mit Wasser gekocht wird, damit sie gelöst bleibt. Die Mischung wird wieder gekocht und nun unter Zusatz von etwa 4 Grm. Seife (Kern- oder Marseillerseife), 3 Grm. Ammoniak und 6 Grm. Glycerin nebst etwas Gypsmehl das Kochen fortgesetzt, bis eine innige Mengung erzielt ist. Die Anwendung von Ammoniak mit Glycerin ist nicht unbedingt nothwendig, aber vortheilhaft. Das Kongoroth kann auch ganz oder theilweise durch Benzopurpurin ersetzt werden. Nach dem Erkalten werden aus dieser Masse in bekannter Weise Stifte geformt, welche nach dem Trocknen sofort gebrauchsfähig sind.

Die mit der Zeichnung versehenen Stoffe werden flach in kaltes Wasser gebracht und mit der Hand überwischt, um den überschüssigen Farbstoff, Gyps u. s. w. zu entfernen. Die gemachten Zeichen sind nun völlig waschecht und können mit jeder Seife, Lauge u. s. w. schadlos behandelt werden. Durch Anreiben der Stifte erhält man Farben.

Zur Herstellung von Brokat- bez. Goldstoffnachahmungen überzieht man nach F. P. Werner (D. R. P. Nr. 65 938) den Gewebestoff zunächst mit einer spiritushaltigen Gelatinelösung und darauf mit einem mit Ochsengalle versetzten Mehlbreianstrich und belegt ihn darauf in bekannter Weise nach Auftragen von Ledercollodium oder Schellacklösung und Zähfirniss mit Blattmetall. Der fertige Stoff wird statt der gegenwärtig gebräuchlichen vergoldeten und farbig bemalten Lederarten z. B. zu Tapeten, Möbelstoffen und Ball- und Hausschuh-Ueberzügen verwandt.

Das Verfahren zur Herstellung wasserdichter Stoffe von J. G. Smith (D. R. P. Nr. 67 393) beruht auf der Eigenschaft des Paraffinwachses, bei 100 bis 110° bis zu 100 Proc. Guttapercha oder Kautschuk aufzulösen. Man löst in Paraffinwachs etwa 15 Proc. von letztgenannten Stoffen und überzieht mit der Lösung das Gewebe durch Aufwalzen bei 70°.

Wasserdichte Kleider. Um Kleidungsstücke so voluminös und undurchdringlich für kaltes Wasser zu machen, dass sie einen Menschen über Wasser halten können, tränkt man sie nach S. Salomon (D. R. P. Nr. 68194) mit einer heissen wässerigen Lösung bez. Emulsion von Talg, Leim und Alaun und trocknet sie darauf. Zur Lösung verwendet man 500 Grm. Talg, 500 Grm. Leim und 250 Grm. Alaun auf 10 Liter Wasser.

Wasserdichte Gewebe. Um nach F. Reddaway (D. R. P. Nr. 67 962) zu verhindern, dass beim Wasserdichtmachen durch einen Firniss, z. B. eine Lösung von Kautschuk in Leinöl, das Gewebe in Folge

des Erhärtens der Dichtigkeitsmasse steif und brüchig wird, tränkt man die u. U. vorher bedruckten Stoffe zunächst mit Petroleumrückständen mit oder ohne Zusatz von Erdwachs oder anderen wachsartigen Substanzen. Die Lösung von Kautschuk in Leinöl, welche zweckmässig mit Lavendelöl versetzt wird, lässt die Muster und Farben des Stoffes klar durchscheinen; zum Tönen und Abdämpfen der Muster kann man ihr lösliche Farbstoffe zusetzen.

Um Gewebe wasserdicht zu machen wird nach F. Doller und R. Wolffenstein (D. R. P. Nr. 71 552) ein festes Imprägnirungsmittel von einem Vertheiler gleichmässig aufgenommen und dadurch in schmelzendem Zustande an das Gewebe gebracht, dass der Vertheiler mit dem Gewebe an einen erwärmten Metallkörper hingeführt wird.

Das Oel- oder Wachstuch von A. Wilbaux (D. R. P. Nr. 68 095) ist dadurch gekennzeichnet, dass der zu verwendende verwebte oder verfilzte pflanzliche Faserstoff vor dem Auftragen der Deckschicht pergamentirt wird. Reine Baumwollfaser wird zu einem Papier oder Tuch verarbeitet, dieser Rohstoff durch Schwefelsäure in üblicher Weise pergamentirt, mit Oelfarbe angestrichen und lackirt oder bedruckt. Das neue Wachstuch dient als wasserdichte Unterlage oder Decke, Lackleder, Tapete für feuchte Wände u. dgl.

Zur Beseitigung des Klebens von Oelzeugen tränkt F. Knaack (D. R. P. Nr. 65 349) die Oelzeuge mit einer Mischung von Leinölfirniss, Petroleumäther, Bleiglätte und Ammoniaklösung, indem man diese Mischung mit einem Pinsel oder einer Bürste auf dem Oelzeuge gleichmässig vertheilt.

Das Verfahren zur Herstellung von Faserstoff-Korkteppichen mit Farbmustern, welche den Teppich in der ganzen Dicke durchdringen, von T. J. Palmer (D. R. P. Nr. 70 196) wird dadurch gekennzeichnet, dass der Faserstoffbrei mit dem Korkmehl bei einer Temperatur von 70 bis 100° gemischt, darauf auf einer Papiermaschine ausgebreitet und erforderlichen Falls mit Einlagen oder Unterlagen aus Gewebe versehen wird.

Fussbodenbelag von W. G. White (D. R. P. Nr. 66 875) wird durch Auftragen eines Gemenges von gemahlener Seegrasfaser und gekochtem Leinöl auf ein Gewebe hergestellt. Die Seegrasfaser wird zuvor durch Waschen von Salz und Verunreinigungen gereinigt und gefärbt, besonders mit Theerfarbstoffen. Dem Leinöl werden als Trockenmittel Bleiglätte, Bleizucker und Kalk zugesetzt. Beim Zusatz von Körperfarben zu dem Gemenge erhält man weniger glänzende Färbungen. — Herstellung gemusterter Fussbodenbeläge nach Corticine Floor Covering Comp. (D. R. P. Nr. 70 204).

Werth und Beurtheilung einer rationellen Bekleidung bespricht M. Rubner[1]), desgleichen das Strahlungsvermögen der

1) Vierteljahrschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 471.

Kleidungsstoffe nach absolutem Maasse[1]). Bei mittlerer Temperatur beträgt die Strahlung für 1 Quadratm. und Stunde bei 1° Temperaturunterschied:

| | |
|---|---|
| Seidenstoff . . . . . . | 3,46 W.-E. |
| Appret. Baumwolle . . | 3,65 |
| Waschleder . . . . . . | 3,97 |
| Sommerkammgarn . . . | 4,11 |
| Russ . . . . . . . . . | 4,16 |
| Wollflanell . . . . . . | 4,51 |
| Tricotseide . . . . . . | 4,53 |
| Tricotbaumwolle . . . | 4,53 |
| Tricotwolle . . . . . . | 4,58 |

Untersuchung der Theerfarbstoffe. Tabellen von A. Green[2]). — Nachweis der künstlichen Farbstoffe auf der Faser. Tabellen von A. Lehne und A. Rusterholz[3]).

Zur Indigotinbestimmung in Indigo werden nach F. Ulzer[4]) etwa 1 Grm. der feinst gepulverten Proben des zu untersuchenden Indigos mit 50 Kubikcentim. 5proc. wässeriger Natronlauge versetzt, 10 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxydlösung zugefügt, zum Sieden erhitzt und 10 Minuten dabei erhalten. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und durch ein getrocknetes gewogenes Filter, dessen Durchmesser 10 bis 12 Centim. beträgt, filtrirt. Sollte beim beginnenden Filtriren die Flüssigkeit trüb durchs Filter gehen, so genügt gewöhnlich ein zweites Aufgiessen, um sie zu klären. Der mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), hierauf abermals mit Wasser und zuletzt mit siedendem Alkohol gewaschene Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Das Waschen mit Alkohol ist so lange fortzusetzen, bis das Filtrat nicht mehr braun oder roth, sondern blassblau gefärbt abläuft. Das getrocknete Indigotin wird verascht und die geringe Aschenmenge in Abzug gebracht.

Zur Untersuchung von Zinnsalz für Färbereien wird nach A. Fränkel[5]) die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kaliumbichromat versetzt, dann Jodkalium zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt.

## Papier.

Um bedrucktes Papier von Druckerschwärze zu befreien wird dasselbe nach L. Horst (D. R. P. Nr. 71 012) mit Erdöl aufgeweicht, dann werden die Abfälle mit Natronlauge gekocht.

Zellstoffgewinnung. Nach Hagemann, Dittler & Cp. (D. R. P. Nr. 66 664) wird eine für die Papierfabrikation geeignete Pflanzen-

1) Archiv f. Hygiene 17 S. 1.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1893 S. 3.
3) Färberztg. 4 S. 198 u. 332.
4) Mittheil. d. technol. Gew.-Mus. in Wien 1892 S. 214.
5) Mittheil. d. technol. Gew.-Mus. in Wien 1892 S. 223.

faser durch Einwirkung von Aetzalkalilauge auf Pfahlrohr (Arundo Donax) bei gewöhnlicher Temperatur dadurch erhalten, dass das zerkleinerte Pfahlrohr in eine verdünnte Aetzkalilauge gelegt und ausgelaugt wird. Sobald nach 4 bis 6 Tagen die Incrustationen zum grossen Theil gelöst sind, wird die so aufgeschlossene Fasermasse, nachdem sie gewaschen, durch Quetschwalzen geführt und gestampft ist, durch Waschen im Holländer von den noch nicht gelösten schwammigen Incrustationen befreit, worauf, um die Reinigung zu vollenden, der so erhaltene Stoff in bekannter Weise gebleicht und im Holländer ausgewaschen wird.

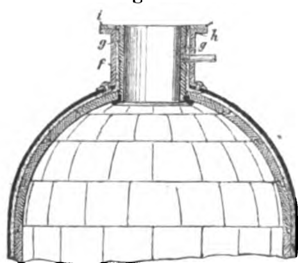
Zum Entrinden von Hölzern werden dieselben nach C. Bache-Wiig und E. Morterud (D. R. P. Nr. 66375) in einer drehbaren Trommel gerollt.

Papierstoffmühle von A. Sheldon (D. R. P. Nr. 71032).

Sulfitstoff-Kochlauge wird nach V. B. Drewsen (D. R. P. Nr. 67889) mit Kalk oder anderen kaustischen Erdalkalien in geschlossenem Behälter auf eine über 100° liegende Temperatur erhitzt. Der dabei entstandene Niederschlag wird mit Schwefligsäure behandelt und die hierbei gebildete Sulfitlauge durch Filtration von der ungelöst bleibenden organischen Substanz abgetrennt.

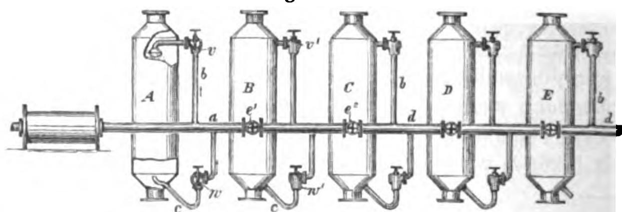
Zellstoffkocher. Nach Ch. Curtis, N. M. Jones und Th. B. Draper (D. R. P. Nr. 70243) sind an der Spitze und am Boden des Kochers cylindrische Ansätze *f* (Fig. 154) mit Flantschen *h* vorgesehen, in deren Innerem Cylinder *g* mit Flantschen *i* angebracht sind. Letztere liegen auf den Flantschen *h* und sind mit ihnen verschraubt, wobei der Raum zwischen den Cylindern *f* und *g* mit Cement ausgefüllt ist.

Fig. 154.




Herstellung von Sulfitstoff. Um nach A. Suelzer (D. R. P. Nr. 71048) die einmal gebrauchte Schwefligsäure wiederzugewinnen und zu einem ferneren Kochprocess zu verwenden, ist an den Kochern *A B C D E* (Fig. 155) je ein oberes und unteres, mit Absperrventil versehenes Rohr *b* bez. *c* angeordnet. Sobald der Kochprocess in

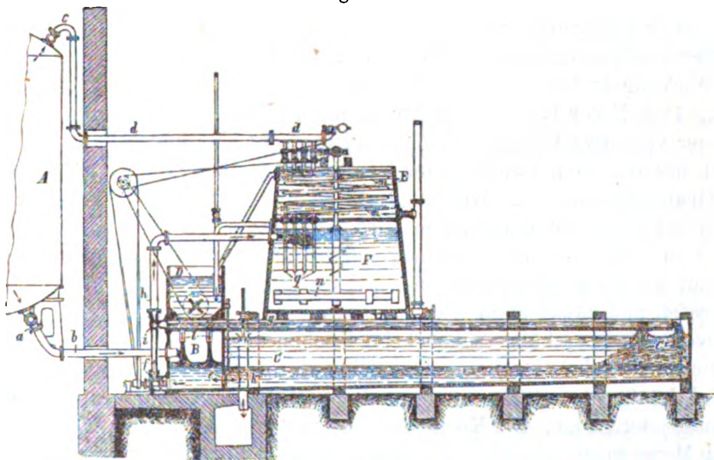
Fig. 155.



*A* beendet ist, kann die erforderliche Temperatur in *B* dadurch erzielt werden, dass ein grosser Theil der überflüssigen Gase aus dem Kocher *A* durch die Oeffnung des Ventils *v* in das Rohr *b*, sodann durch das Rohr *d*, das Ventil $e^1$ und die Oeffnung des Ventils $w^1$ in das Rohr *c* des Kochers *B* abgelassen wird. Nachdem der dritte Kocher *C* mit Lauge und Holz gefüllt worden ist, wird die Verbindung zwischen *A* und *B* mittels der Ventile $v^1$ und $w^1$ abgesperrt und die zwischen *A* und *C* mittels des Ventils $\iota^2$ hergestellt. Können die im Kocher *B* befindlichen Gase abgelassen werden, so wird derselbe mit *C* verbunden, worauf in derselben Weise die schwachen Laugen, mit welchen die folgenden Kocher gefüllt sind, durch die in den früheren überschüssig werdenden Gase angereichert werden.

Apparat zur Nutzbarmachung der Schwefligsäure aus den bei der Holzzellstofffabrikation gebrauchten Sulfitlaugen, zwecks Herstellung zweifach schwefligsaurer Kalklösung der Maschinenbauanstalt Golzern (D. R. P. Nr. 69892). Die Ablauge gelangt aus dem Zellstoffkocher *A* (Fig. 156) durch Rohr *a b* in die Kammer *B* und wird hier durch Kalkmilch neutralisirt, welche letztere aus dem darüber liegenden Kalkmilchbottich *D* in regulirter Menge durch die Stutzen *l* zu-

Fig. 156.




fliesst. Die Flügelpumpe *f* hebt die neutralisirte Ablauge durch die Verbindung *i g* in die Kastenabtheilung *C*, in welcher sich nach Abkühlung der schwefligsaure Kalk als Niederschlag zu Boden setzt. Die über diesem stehende braune Flüssigkeit wird durch das Abzugsrohr *k* abgelassen. Der gereinigte schwefligsaure Kalk gelangt sodann durch die Oeffnung des Schiebers *e* in die Kammer *B*, von wo er nach Umstellung des Hahnes *i* durch Rohr *h* in den Auflösebottich *F* befördert und dort durch ein Rührwerk *n* in Suspension gehalten wird. Der durch Rohr *c d* aus dem

Kocher *A* entweichende und Schwefligsäure mitführende Abdampf wird in der Kühlschlange *m* verdichtet und das Condensat gelangt durch die Röhren *q* in den Auflösebottich *F*, bringt den durch stetes Umrühren bewegt erhaltenen schwefligsauren Kalk zur Lösung und bildet auf diese Weise eine wieder brauchbare Kocherlauge.

Auskleidung für Zellstoffkocher. Nach G. Baerwaldt (D. R. P. Nr. 70477) wird der auf seiner Innenwandung zu verkleidende Cellulusekocher durch Abbeizen mit Säure und Scheuern vollständig von Oxyd befreit und darauf mit Cement, welcher mit Wasser, Kali- oder Natronlauge, Wasserglas, Kalkmilch oder dergleichen angemacht ist, in Stärke von einigen Centimetern überzogen. Bevor sich letztere Schicht gesetzt hat, wird dieselbe mit einer breiigen Mischung aus Bleiglätte und Glycerin verrieben und bildet so, nachdem die Auskleidung erhärtet ist. eine glasige und widerstandsfähige Kruste.

Liegenden Sulfitzellstoffkocher empfiehlt E. Scherrer[1]).

Sulfitzellstoff. A. Mitscherlich streitet sich mit Th. Knösel, Wolff u. A.[2]).

Sulfitzellstoffkocher sollen mit Wärmeschutzmasse eingehüllt und mit kupfernen Heizrohren versehen werden[3]).

Die chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren untersuchte A. Harpf[4]).

Wirkung der Schwefligsäure. K. B. Lehmann[5]) stellte in der Zellstoffpapierfabrik in Aschaffenburg Versuche an über die Wirkung der Schwefligsäure auf Menschen. Das Kocherhaus, 14,4 Meter lang, 18,5 Meter breit, 17 Meter hoch, enthält drei senkrecht stehende Kocher von etwa 6,5 Meter Höhe und etwa 43 Kubikm. Inhalt. Gekocht wird mit directem Dampf unter Verwendung einer Lauge, die im Liter 24 Grm. freie und 12 Grm. an Kalk gebundene Schwefligsäure enthält. Nach etwa 18stündigem Kochen wird die noch vorhandene freie Schwefligsäure in einen Apsorptionsthurm möglichst vollständig abgetrieben und hieraus die Lauge abgelassen, die nun im Liter 5,5 bis 6,4 Grm. Gesammtschwefel und davon etwa 3 Grm. als freie und ebensoviel als gebundene Schwefligsäure enthält. Schon beim Kochen des Holzes entweicht durch Undichtigkeit der Ventile, gelegentlich durch kleine Lecke der Kocher u. dgl. häufig etwas $SO_2$, unvermeidlich ist die Luftverunreinigung beim Ablassen der Lauge. Der Kocherraum besteht aus drei Etagen. Die unterste ist 4 Meter hoch und steht mit dem Fabrikhof durch eine grosse Thür in directer Verbindung. Hier entweicht die Schwefligsäure beim Entleeren der Kocher. Die obere Etage (Dach) ist 3 bis 9 Meter hoch, es ragen in dieselbe nur die Köpfe der Kocher hinein, von hier findet das Füllen der Kocher mit Holz und Lauge statt, hier sind die Ventile angebracht. Die

1) Papierztg. 1893 S. *230.
2) Papierztg. 1893 S. 1451, 1673, 2359, 2419 u. 2686.
3) Papierztg. 1893 S. 295.
4) Inauguraldissertation, Bern 1892.
5) Archiv f. Hygiene 18 S. 180.

mittlere Etage von 4 Meter Höhe ist mit der oberen und unteren durch Treppen verbunden; hier herrscht die höchste Temperatur, da sie von den Kochern in ihrer ganzen Höhe durchsetzt wird. Luftuntersuchungen ergaben:

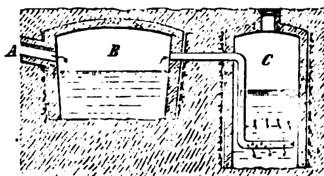
| | |
|---|---|
| Bei einer Aussentemperatur von | — 4° |
| Temperatur der oberen Etage | + 3 bis 4° |
| Temperatur der mittleren Etage | + 25 bis 29° |
| Temperatur der unteren Etage | + 8 bis 9° |

Die Luft enthielt in der unteren Etage 0,006 bis 0,032 ‰, in der oberen 0,007 bis 0,037 ‰ Schwefligsäure.

Das Abwasser einer Sulfitzellstofffabrik hält K. B. Lehmann[1]) für unschädlich. (Vgl. S. 372.)

Sulfitzellstoff. Um das Entweichen der Kocher-Ablassgase bei der Sulfitzellstoffdarstellung zu verhindern, werden nach G. Pousar (D. R. P. Nr. 67038) die Gase aus der dicht geschlossenen Sickergrube *B* (Fig. 157), in welche durch den Kanal *A* die Abfalllauge sammt den heissen Gasen aus dem Kocher eingeleitet wird, unter den Grundwasserspiegel einer zweiten brunnenartigen Condensationsgrube *C* geleitet. Letztere steht mit der Sickergrube durch ein säurefestes, doppelt gebogenes Rohr in Verbindung, welches oberhalb des höchsten Laugenspiegels aus der Sickergrube *B* ausmündet und auf der Unterseite des waagerecht verlaufenden Endtheils mit Löchern für den Austritt des Gases versehen ist.

Fig. 157.




Erzeugung von Gerbmitteln, Klebstoff und anderen Stoffen durch Osmose der Sulfitzellstofflaugen nach A. Mitscherlich[2]) (D. R. P. Nr. 72161).

Essigsaures Natron aus den alkalischen Abwässern der Zellstofffabriken erhält man nach W. H. Higgin (D. R. P. Nr. 69786) durch Erhitzen des Abdampfrückstandes auf 400° und Auslaugen der Masse.

Lignin. E. Streeb (Inaug.-Diss. München) untersuchte die Kochlaugen des Natronverfahrens zur Herstellung von Zellstoff aus Holz und des sog. Sulfitverfahrens. Darnach geht das Lignin des Holzes beim Sulfitverfahren in lösliche Ligninsulfonsäure $C_{18}H_{24}SO_{10}$ über, die als ligninsulfonsaures Calcium in der Lauge enthalten ist. Das Lignin des Holzes geht beim Natronverfahren in Ligninsäure über, die in der Lauge als ligninsaures Natron vorhanden ist. Ligninsulfonsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien und alkalischen Erden in schweflige Säure

---

1) Papierztg. 1893 S. 1924.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 733.

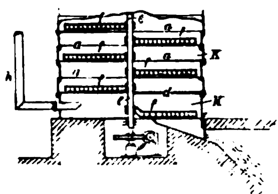
und Ligninsäure, welche mit der Ligninsäure aus Holznatronlauge und der Lange'schen anscheinend identisch ist.

Knotenfänger von J. White (D. R. P. Nr. 66570), F. L. Roeckner (D.R.P.Nr. 68346), — P. Reinicke (D.R.P.Nr. 69816). — Zellstoffreiniger von Ph. Nebrich (D. R. P. Nr. 69766).

Papierstoffholländer von C. Pieper (D. R. P. Nr. 67720) S. Berbuto (D. R. P. Nr. 67799) und A. Karger (D.R.P.Nr. 65677).

Bleichen von Papierstoff. Nach C. Kellner (D. R. P. Nr. 65670). Das Papierzeug wird ununterbrochen durch einen mit Quetschwalzen versehenen Trichter der obersten Kammer eines aus chlorbeständigem Material hergestellten Thurmes A (Fig. 158) zugeführt. Die durch Zwischenböden *a* getrennten niedrigen Kammern *K* sind durch im Schraubengang zu einander versetzte Bodenschlitze *d* verbunden. Ein in der Thurmachse angeordnetes Streichwerk, bestehend aus der Welle *e* und den Streicharmen *f*, führt das Papierzeug den Schlitzen *d* regelmässig zu. Hierbei kommt dasselbe auf einem spiral- oder zickzackförmigen Wege mit dem aus dem Rohr *h* einströmenden Chlorgas in Berührung.

Fig. 158.



Papiermaschinen. Trockencylinder von O. Christ (D. R. P. Nr. 65867). — Einprägen von Zeichen in Papier auf der Maschine von Gebr. Schmitz (D. R. P. Nr. 71762).

Papierleimung. J. Seroy[1]) zeigt, dass die durch den Alaun im Papier hervorgerufene Beschwerung unbedeutend ist. Von dem angewendeten Harz bleibt nur ein Theil im Papier, wie folgende Zusammenstellung zeigt: s. Tabelle S. 1065.

Auch hier entspricht die erzielte Erschwerung nicht den Kosten, so dass man aus finanziellen Rücksichten unter allen Umständen bestrebt sein muss, mit so wenig Harz als möglich zu leimen, und dass bei der Preisberechnung des Papiers die Berechnung der Leimkosten derart erfolgen muss, dass bei geringen und mittelfeinen Papieren die Hälfte, bei feinen Papieren $^3/_4$ des zugefügten Harzes als alleinige Beschwerung durch die Leimung in die Calculation einzusetzen ist.

Vergilben von Papier. J. Seroy[2]) verwirft das von O. Winkler[3]) empfohlene Prüfungsverfahren mit Salpetersäure und Ammonik. Alle unsere getönten Papiere sind entweder mit Anilinfarben oder Ultramarin gebläut. Da erstere durch Ammoniakdämpfe, letzteres durch Salpetersäuredämpfe entfärbt wird, so gibt die Verblassung eines Papieres durch Behandlung mit obigen Reagentien lediglich die Höhe des Farbstoff-

1) Papierztg. 1893 S. 1390 u. 1572.
2) Papierztg. 1893 S. 1272, 1480 u. 1704.
3) Papierztg. 1893 S. 1605.

| Bezeichnung | Ungefähre Stoffzusammensetzung in Proc. | Aschengehalt Proc. | 1 Quadratmeter wiegt Grm. | Geleimt mit Proc. Harz | Es verblieben im Papier Proc. Harz | Verlust an Harz Proc. | Es verblieben von 100 Harz Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zellstoffpapier | 100 Proc. Zellstoff | 1,2 | 105 | 4,16 | 2,08 | 50 | 50 |
| Streichpapier | 15 Proc. Leinen<br>50 „ Zellstoff<br>25 „ Stroh<br>10 „ Fichte | 16,3 | 87,5 | 2,89 | 1,40 | 53 | 47 |
| Streichpapier | 40 Proc. Hadern<br>60 „ Zellstoff | 12,2 | 50 | 5,0 | 2,51 | 49,8 | 50,2 |
| Packpapier | 10 Proc. Leinen<br>40 „ Zellstoff<br>50 „ Holzschliff | 8,5 | 33,6 | 6,82 | 3,66 | 46,4 | 53,6 |
| Packpapier | 8 Proc. Leinen<br>32 „ Zellstoff<br>60 „ Holzschliff | 1,7 | 36,5 | 7,16 | 3,77 | 47,3 | 52,7 |
| Schreibpapier | 15 Proc. Jute<br>25 „ Zellstoff<br>60 „ Holzschliff | 13,5 | 59,5 | 4,27 | 2,59 | 39,3 | 60,7 |
| Schreibpapier | 65 Proc. Zellstoff<br>35 „ Stroh | 18,0 | 86 | 5,61 | 3,61 | 35,7 | 64,3 |
| Schreibpapier | 25 Proc. Hadern<br>50 „ Zellstoff<br>25 „ Holzschliff | 10,5 | 73 | 5,48 | 3,80 | 30,7 | 69,3 |
| Karton | 35 Proc. Zellstoff<br>65 „ Holzschliff | 22,1 | 209 | 2,3 | 1,74 | 24,3 | 75,7 |
| Packpapier | 18 Proc. Leinen<br>68 „ Zellstoff<br>14 „ Stroh | 4,5 | 122 | 3,41 | 2,62 | 23,2 | 76,8 |
| Feiner Schreibstoff | 60 Proc. Leinen<br>30 „ Zellstoff<br>10 „ Stroh | 8,1 | 86 | 7,06 | 5,85 | 17,2 | 82,8 |
| Feiner Schreibstoff | 60 Proc. Leinen<br>30 „ Zellstoff<br>10 „ Stroh | 2,3 | 75 | 6,25 | 5,60 | 11,4 | 88,6 |

gehaltes an. Die Höhe des Farbstoffgehaltes bietet jedoch nicht den geringsten Maassstab für die Vergilbungsneigung eines Papieres, da jene Papiere, die mit Ultramarin gefärbt werden, nicht oder nur schwach vergilben werden, im Gegensatze zu Papieren derselben Stoffzusammensetzung, die mit Anilin- oder verwandten Farbstoffen gefärbt sind. Trotzdem zeigen diese Papiere nach der Winkler'schen Methode den gleichen Vergilbungsgrad, wie dies infolge der Zerstörung ihrer Farbstoffe nicht anders denkbar ist. Gerade reine Hadernpapiere, die etwa mit Ultramarin gebläut sind, und die dann sicherlich nicht oder nur äusserst schwach verververgilben, zeigen, wie sich Jedermann durch Vornahme der von

Winkler genau beschriebenen Methode überzeugen kann, vollkommene Entfärbung.

Die saure Reaction von Zeichenpapier stammt nach C. Beadle[1]) von Alaun.

Bestimmung des Zellstoffgehaltes in Papier. A. Martens[2]) vertheidigt das Verfahren, die Menge des in einem Papier vorhandenen Zellstoffes durch Schätzung des mikroskopischen Bildes in Vergleich mit Stoffmischungen von bekanntem Gehalt festzustellen.

Papierprüfung. Bemerkungen von O. Winkler[3]) und A. Rejtö[4]). — E. Kirchner[5]) empfiehlt die Mikrophotographie.

Pergamentpapier[6]). Rohpapier, welches in Pergament umgewandelt werden soll, muss chemisch rein, mithin frei von Kalk, Soda, Chlor u. dgl. sein, und so schwammig wie Löschpapier, ohne die geringste Leimung und ohne Beimischung von Thonerde, hergestellt werden. Zu den verschiedenen Stärken ist auch verschiedenes Zeug nöthig, weil die Behandlung nicht immer gleich ist. Je dicker nämlich das Fabrikat werden soll, desto weicher, loser und saugfähiger muss der Rohstoff sein, während er für mittlere und dünnere Sorten etwas härter und widerstandsfähiger sein soll, um das Pergamentiren ohne Zerreissen bestehen zu können. Für dickes Papier von 75 bis 150 Grm. auf das Quadratmeter ist es rathsam, nur Baumwollen-Halbzeug zu verarbeiten, dieses nach dem Bleichen in den Tropfkasten abzulassen, es wie Stoff für Löschpapier zu behandeln und, wenn es ganz weiss verlangt wird, nachzubleichen. Beim Ganzzeug-Mahlen beachte man, dass die richtige Behandlung im Holländer von der Dicke des Papiers vorgeschrieben wird. Je dicker der Rohstoff verlangt wird, desto feiner muss gemahlen werden, mittlere und dünne Sorten dürfen keine allzu kurze Fasern zeigen. Auf der Maschine muss das dicke Papier sozusagen ohne Pressung behandelt werden, während mittlere und dünne Sorten, um beim Pergamentiren widerstandsfähiger zu sein, ein wenig Pressung erhalten sollten. Für letztere Sorten lässt sich ganz gut etwas Leinenzeug mitverwenden, um haltbares Papier und endlose Rollen zu erzeugen. Zu gewissen Sorten dickern Papiers ist sogar ein Zusatz von 30 bis 50 Proc. Leinenzeug nothwendig, nämlich für das Osmose-Pergament, welches in Zuckerfabriken gebraucht wird. Bei diesem Papier wird neben grosser Haltbarkeit auch Porosität verlangt, weil der Zuckersaft durchfiltriren soll, und da sich bekanntlich Leinenfasern weniger rasch pergamentiren als Baumwollfasern, so lässt sich das Ergebniss dieser Mischung unschwer berechnen. Man

1) Proc. Chem. Soc. 1892 S. 34.
2) Mittheil. d. Versuchsanst. in Berlin 1893 S. 170.
3) Papierztg. 1893 S. 1423 u. 2684.
4) Papierztg. 1893 S. 3262.
5) Papierztg. 1893 S. *3260.
6) Papierztg. 1893 S. 2717.

hüte sich aber auch, diesen Stoff zu hart herzustellen, da gutes Pergamentpapier trotzdem durch und durch pergamentirt sein muss, um die Diosmose richtig und vollständig zu bewirken. Bei Osmose-Rohstoff ist auch Reinheit des Zeuges, d. h. Freiheit von jeglichem fremden Stoff, unbedingt nothwendig. Niemand sollte versuchen, Rohpapier für diesen Zweck zu machen, der nicht gut sortirte, reine Hadern, gutes sandfreies und klares Wasser und solche Einrichtungen hat, die ihm ermöglichen, reines Papier, frei von Kohlenstaub u. s. w., herzustellen. Thonerde, Chlor oder auch nur eine Spur von Kalk in solchem Papier sind verderblich, weil diese Stoffe beim Pergamentiren eine Verbindung mit der Schwefelsäuremischung eingehen und im Pergamentpapier Schäden zeigen, die nur der Kenner herausfindet, die aber, wie z. B. ein einziges Körnchen Gyps, einen ganzen Bogen werthlos machen. Ebenso ist es mit anderen Stoffen, wie Kohlenstaub, Sand u. dgl. Richtig und gut gemachtes Rohpapier ist die unerlässliche Grundlage für gutes Pergamentpapier, und ohne solches sind alle Mühen des Pergamentmachers verloren. Es lässt sich viel durch die verschiedenen Geschwindigkeiten des Durchziehens und durch andere Fachkniffe in der Mischung der Säuren u. s. w. erreichen, aber Unreinigkeiten und falsche Behandlung des Zeugs lassen sich nicht entfernen und auch nicht verbessern. — Die Behandlung mit Säure ist Erfahrungssache. Wichtig ist gutes Auswaschen. Um das Papier weich zu machen, zieht man es durch eine Lösung von Glycerin und Soda. — Will man sog. weiches Pergamentpapier erzeugen, so muss die Glycerinlauge ganz stark gemacht werden, und je weicher das Papier werden soll, desto mehr Glycerin muss man anwenden. Um es gleichmässig weich durch die ganze Rolle zu machen, empfiehlt es sich, das Papier zweimal durch eine Mischung von gleicher Zusammensetzung zu ziehen. Dadurch, dass das Papier mit Wasser behaftet ist, verdünnt sich die Lauge beim Durchziehen, und man kann deshalb nur bei regelmässigem Zuführen von frischer Lauge gleichmässige Vertheilung durch die ganze Bahnlänge ermöglichen. Man lasse dasjenige, was sich aus der Rolle beim Auflaufen auspresst, in einen besonderen Kasten laufen, nicht aber in die Glycerinmischung, und verwende es für neue Mischungen. Eine weitere Behandlung ist nothwendig, wenn das Papier gefärbt werden soll, und zwar muss dies vorher, ehe man das Papier glycerinirt, geschehen. Man hat hierzu besondere Färbekasten, welche genau so gebaut sind wie die Glycerinkasten, und mehrmaliges Durchziehen ist nothwendig, um gleichmässige Farbe durch die ganze Rollenbahn zu erzielen. Da man meistens Anilinfarbe verwendet, so hat man heutzutage nicht mehr so grosse Mühe, um eine Farbe nach Muster zu erhalten. Wenn man gefärbtes Papier weich machen will, darf man selbstverständlich keine Soda zum Glycerin in die Mischungen geben, da sie die Farbe zerstören könnte. Sehr wichtig ist das richtige Trocknen des Pergamentpapiers. Da es sich beim Trocknen viel mehr als alle andern Papiere zusammenzieht, ist es nicht so leicht, eine glatte, gleichmässige Bahn hervorzubringen.

Aluminiumhydroxyd, zu der Schellacklösung das Käsigwerden des Farbbreies beim Mischen desselben mit der Schellacklösung vermieden wird.

Anilintinten. A. Ganswindt[1]) stellt folgende Anforderungen: 1. Der zu verwendende Farbstoff muss in destillirtem Wasser vollkommen löslich sein, und zwar ohne Anwendung von Mineralsäuren und ohne Zugabe von reducirenden organischen Säuren. 2. Der Farbstoff muss die nöthige chemische Affinität zur Papierfaser haben, und zwar muss die Affinität so gross sein, dass die Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur von demselben gefärbt wird. 3. Der Farbstoff muss genügende Deckkraft besitzen. 4. Die Schriftzüge dürfen nach dem Eintrocknen keinen Bronce- oder Metallglanz und keine andere Farbe zeigen, als wie die Tinten selbst. 5. Der Farbstoff soll lichtecht sein, d. h. die Schriftzüge sollen nicht in absehbarer Zeit unansehnlich werden oder verblassen. 6. Die Verwendung von Brunnen- oder Flusswasser ist unbedingt zu vermeiden; am besten ist gekochtes, destillirtes Wasser. 7. Ein Zusetzen von Verdickungsmitteln, z. B. Gummi arabicum, künstliches Gummi, Zucker, Glycerin u. dergl. hat keinen Zweck. — E. Dietrich[2]) ist mit seinen Vorschlägen zur Herstellung von Tinten nicht einverstanden.

## Neue Bücher.

L. David: Rathgeber für Anfänger im Photographiren. 2. Aufl. (Halle, W. Knapp.)

Die kleine handliche Schrift ist empfehlenswerth.

J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für das Jahr 1893.

Der vorliegende 7. Jahrgang reiht sich den früheren durchaus würdig an; er wird allen Freunden der Photographie Freude machen.

Dr. A. Ganswindt: Lehrbuch der Baumwollengarn-Färberei IV. Abtheilung, Die Gerbstoffe als Beizen. (München, Georg D. W. Callwey.) 10 Mk.

E. Knecht, Ch. Rawson und R. Löwenthal: Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern. (Berlin, W. & S. Löwenthal.) In 10 Lieferungen, Pr. 20 Mk.

Die vorliegende 1. Lieferung verspricht Gutes, nur ist zu wünschen, dass in den ferneren Lieferungen auch die deutsche Litteratur berücksichtigt werde, was z. B. in dem Abschnitt Wasser nicht geschehen ist. Sobald von dem, voraussichtlich empfehlenswerthen, Werk weitere Lieferungen vorliegen, soll darauf zurückgekommen werden.

---

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 245.
2) Pharm. Centralh. 1893 S. 321.

# VIII. Gruppe.

# Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

## Fette und Schmiermittel.

Schmelzofen für Fett von L. Mühleissen (D. R. P. Nr. 64 403) ist mit Hürden und Heizröhren versehen [1]).

Fettauslassen. Scheffel & Schiel (D. R. P. Nr. 68 829 u. 72 228) empfehlen bei Oefen zum Schmelzen von Fett bez. zum Ausziehen von Fett aus fetthaltigen Stoffen zur Erzielung eines schnelleren und besseren Ausziehens des Fettes und einer ungehinderten und vollständigen Ableitung des geschmolzenen Fettes die Anwendung von Schmelzgefässen, deren Böden wellenförmig gestaltet sind und in den Vertiefungen bogen- oder winkelförmige Einlagen erhalten, welche auf ihren unteren Rändern mit Aussparungen versehen sind.

Der Entfettungsapparat von A. Lommatzsch (D. R. P. Nr. 68 124) besteht wesentlich aus einer liegenden Schleuder.

Gewinnung von Oel aus Leinsamen mittels Schwefelkohlenstoff o. dgl. soll nach Lever Brothers (D. R. P. Nr. 68 175) eine Reihe von Auslaugegefässen verwendet werden.

Die Reinigung von Fetten und Oelen geschieht nach R. F. Töllner (D. R. P. Nr. 70 314) durch Herstellung einer Emulsion der Fette oder Oele mit einer wässerigen Abkochung von Seifenrinde und Filtration dieser Emulsion durch Kohle.

Oelpresse von J. Koch (D. R. P. Nr. 71 402). Die Decke des Presskastens und die Oberfläche des Presssteines sind wellenförmig gebildet, um Pressumschläge aus Wellblech mit geringerem Eigengewicht verwenden zu können.

Zur Gewinnung von Fetten und riechenden Stoffen aus Blüthen empfiehlt H. Hirzel (D. R. P. Nr. 69 021) einen Colonnenapparat.

Zur Oelgewinnung werden nach W. Spindler (D. R. P. Nr. 72 211) die ölhaltigen Sämereien, Kerne u. dergl. beliebig zerkleinert

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *57.

Die Regelung des Mischungsverhältnisses geschieht entweder in der Weise, dass man die Ausflussöffnungen des zweikammerigen Zuflussgefässes mittels eingesetzter kegelförmiger Regulirstifte passend verengt oder bei grösseren Anlagen mittels Pumpen von bekannter Leistung. Zur schnellen Erhitzung oder Kühlung werden Plattenvorwärmer oder -kühler eingeschaltet. Zur Transportirung der Flüssigkeiten von einem Waschelement zum andern werden Centrifugalpumpen benutzt, welche direct von der Emulsor- oder Separatorwelle getrieben werden und demnach immer gleichzeitig mit diesen Maschinen arbeiten. Die Leistungsfähigkeit einer Waschbatterie mit Emulsoren und Separatoren gewöhnlicher Grösse beträgt je nach der Natur des Oeles, der Art der Reinigung, den Mischungsverhältnissen und der Verbindung der Apparate täglich 3 bis 6000 Kilogrm. Nur wenn sehr stark säurehaltige fette Oele (bis zu 25 Proc. freie Fettsäure) gereinigt werden sollen und demgemäss grössere Mengen der verdünnten Laugenlösung zum Waschen nothwendig sind, sinkt die Leistungsfähigkeit noch mehr herab. Die Teller der Emulsoren und die Separatortrommeln sind aus Säurestahl hergestellt, welcher sehr widerstandsfähig gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Laugen ist. Für verdünnte Säuren werden Bronzeteller und durch Eintauchen in die geschmolzene Legirung mit Bleiantimon überzogene Separatortrommeln benutzt.

Rüböl enthält nach G. Ponzio[1]) Erucasäure und Napinsäure als Glyceride in ungefähr gleichen Mengen und etwa 4 Proc. Arachinsäure.

Zur Erkennung des Sesamöles in Oelmischungen empfehlen V. Villavecchia und G. Fabris[2]) die Verwendung von Furfurol. In ein Probirglas bringt man 0,1 Kubikcentim. der hergestellten Furfurollösung, setzt 10 Kubikcentim. des zu prüfenden Oels und dann 10 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hinzu, schüttelt das Ganze für $^1/_2$ Minute und überlässt dann die Mischung sich selbst. Im Falle das Sesamöl in kleinerer Menge als 1 Proc. sich vorfindet, ist die am Boden des Probirglases sich abscheidende wässerige Lösung entschieden carmoisinroth gefärbt. Fehlt dagegen das Sesamöl ganz, so nimmt die wässerige Lösung keine Farbe an, oder höchstens eine schmutziggelbe Farbe, wie wenn man z. B. mit einem ganz ranzig reinen Olivenöl zu thun hat, die mit jener rothen Färbung, welche das Sesamöl hervorruft, nicht zu verwechseln ist. — G. Morpurgo[3]) empfiehlt das Verfahren.

Olivenöl. V. Oliveri[4]) bestimmte von 106 reinen Olivenölproben das Brechungsvermögen mit dem Oleorefractometer, die Verseifungszahl nach Köttstorffer, die Jodzahl nach Hübl; verglichen mit andern Oelen ergab sich:

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 48 S. 487.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 505.
3) Pharm. Post 1893 S. 537.
4) Stazione sper. agrar. Ital. 1893 S. 387.

2 Proc., 3 zwischen 2 und 3 Proc. und nur 2 Haifischthrane mehr als 3 Proc. unverseifbare Substanzen. — Bei der Sämischgerbung entstehen aus dem Thran dieselben Produkte, wie bei der Oxydation mit Luft. Der von dem sämischgaren Leder abgepresste Degras ist nichts weiter als ein theilweise oxydirter Thran, vermischt mit grösseren oder geringeren Mengen stickstoffhaltiger Substanzen, die er aus der Haut aufgenommen hat. Der Simand'sche „Degrasbildner" ist ein durch geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen verunreinigtes Gemisch von Oxyjecorinsäuren und deren Anhydriden.

Bei der Elaidinreaction werden nach A. Lidow[2]) auch die trocknenden Oele angegriffen, indem die ungesättigten Fettsäuren Salpetrigsäure anlagern.

Wollfett. Die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei (D. R. P. Nr. 69598) empfiehlt die Trennung des Suinters in ein unter 4° schmelzendes, reines, neutrales Wollfett einerseits und ein Gemisch von Erdalkaliseifen nebst höher schmelzendem Wollfett andererseits durch Schlämmung des Suinters mittels gewöhnlichen Wassers oder mittels wässeriger Lösungen von indifferenten Salzen, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat oder mittels geklärten Wollwaschwassers. — Zur praktischen Ausführung des Verfahrens wird das von den Waschmaschinen ablaufende Wollwaschwasser nach seiner Befreiung von Thon, Sand und Wollfasern in grosse Behälter geleitet und in diesen nach Pat. 41557 mittels saurer Chlorcalciumlösung gefällt. Hierzu ist es nöthig, dass die Menge der im Wasser enthaltenen Alkalicarbonate für jeden Behälter durch Analyse festgestellt wird, um hiernach den Zusatz von Säure berechnen zu können; es ist dies wichtig, um eine Zersetzung der Seifen zu vermeiden; andererseits muss sämmtliche Kohlensäure aus den Alkalicarbonaten ausgetrieben sein, da die sonst bei der Fällung entstehenden Erdalkalicarbonate bei der Schlämmung des Suinters den ganzen Betrieb stören. Während also auf diesen Säurezusatz sehr viel ankommt, ist es gleichgültig, ob statt Chlorcalcium Chlormagnesium oder Magnesiumsulfat verwendet wird; hierfür ist der jeweilige Preis maassgebend. — Es entsteht nun nach dieser Fällung die bekannte Abscheidung des Suinters, d. h. eines Gemisches von Schmutzbestandtheilen der Wolle mit Erdalkaliseifen, sowie mit niedriger oder höher schmelzenden Wollfetten. Es muss darauf gesehen werden, dass dieser Suinter sich möglichst dicht ablagert und ist demselben daher mindestens eine Zeit von 12 Stunden zum Absetzen zu gönnen. Nach dieser Zeit kann mit der Schlämmung begonnen werden. Der verwendete Apparat besteht aus einem oben offenen Kessel (von 6 Meter

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 140; Chemztg. 1893 S. 435, 524, 610 u. 684; Der Gerber 1893 S. 137.

2) Journ. der russ. chem. Gesellsch. 1892 S. 515.

68*

Apparat eingeführt ist, wird der übrig gebliebene Schlamm aus dem ersten Apparat entfernt, und dieser ist dann wieder zur Aufnahme von Wollwaschwasser fertig. Im zweiten Apparat befindet sich jetzt ausgeschlämmter Suinter und darüber fetthaltiges Schlämmwasser; dieses wird wiederum durch die Pumpe in das Vertheilungsrohr des dritten Kessels gepresst; der dritte Kessel wird demnach jetzt Schlämmapparat und aus seinem oberen Ueberlaufstutzen ergiesst sich das fetthaltige Schlämmwasser zur weiteren Verarbeitung. Dasselbe Spiel wiederholt sich zwischen dem dritten und vierten, dann zwischen dem vierten und ersten Kessel. Es findet also ein continuirlicher Betrieb statt; aus den Apparaten folgt einerseits das geklärte Wasser mit dem niedrig schmelzenden Wollfett, andererseits der beim Schlämmen zurückbleibende Schlamm, aus dem nach den üblichen Verfahrensweisen mittels Pressen gewöhnliches Wollfett abgeschieden wird. — Das erhaltene Schlämmwasser, welches das niedrig schmelzende Wollfett mitführt, enthält letzteres in neutralem und seifenfreiem Zustande; es ist fast weiss und kann ganz direct ohne weitere chemische Behandlung auf das reine, neutrale, niedrig schmelzende Wollfett verarbeitet werden. Am einfachsten lässt sich das Fett mittels Kalk-, Gyps- oder Anhydridfiltern abfiltriren; es unterbleibt aber dann in einem stark wasserhaltigen Zustande, und man benutzt daher besser einen ununterbrochen wirkenden Extractionsapparat, um das gesammte Schlämmwasser damit zu extrahiren.

Die Gewinnung von Wollfett aus den Abwässern der Wollwäschereien geschieht nach R. B. Griffin (D. R. P. Nr. 66754) dadurch, dass man diese durch Eindampfen concentrirt, den Rückstand mit einem säurehaltigen, aufsaugend wirkenden Stoff (vorzugsweise saurem phosphorsaurem Kalk) vermischt, dann das Gemenge erhitzt, um das Wasser zu entfernen, und endlich das Wollfett durch Pressen oder auf andere Weise von den festen Stoffen trennt, wobei die Rückstände als Düngemittel Verwendung finden können.

Ueber die Untersuchung von Wollfett streiten sich C. Arnold[1]), Mente[2]), L. Spiegel[3]), L. B. Berend[4]), W. Graff[5]), H. Helbing und F. W. Fassmore[6]).

Beim Reinigungsapparate für Tropföle u. dgl. von H. Berk (D. R. P. Nr. 67758 und 72756) ist der innere Hohlcylinder und der Mantel durch den Scheibenring zu einem Stück verbunden[7]).

Apparat zum Filtriren von Oel von E. Noppel, B. Grosche und Th. E. Tack (D. R. P. Nr. 70968).

1) Pharm. Ztg. 1893 S. 361.
2) Pharm. Ztg. 1893 S. 94 u. 127.
3) Pharm. Ztg. 1893 S. 236 u. 409.
4) Pharm. Ztg. 1893 S. 28.
5) Pharm. Ztg. 1893 S. 62.
6) Pharm. Ztg. 1893 S. 150.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *469.

| Schmiermittel | Umdrehungen in der Minute | Ausschlag-winkel | 3 Grm. werden verbraucht in Minuten |
|---|---|---|---|
| Mandelöl | 360 | 4° | 160 |
| Knochenöl | 360 | 5° | 60 |
| Baumöl | 360 | 7° | 50 |
| Oleonaphta | 360 | 13° | 45 |
| Maschinenöl | 360 | 30° bis 40° | 15 |
| Wasser | 360 | 40° | — |

Flammpunktsbestimmung von Schmierölen bespricht A. Martens[1]; die Zündflamme soll in wagerechter Richtung über den Tiegel geführt werden (J. 1892. 1041).

## Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Zur Gewinnung von Oleïn und Stearin aus Talg verwenden J. Soler y Vila und E. J. B. Benoit (D. R. P. Nr. 67 531) drei Bottiche, in denen der Talg mit Braunstein und Weinstein behandelt wird[2].

Destillirapparat für Fettsäuren von L. Hugues (D. R. P. Nr. 66 746) besteht aus zwei Destillirblasen mit Dampfüberhitzer[3].

Die Verseifung mit Schwefelsäure ist nach A. B.[4]) ein entschiedener Fortschritt in der Stearinfabrikation. Das Mischen des Fettes mit Schwefelsäure geschieht in einem ausgebleiten Bottich oder Eisenkessel, der mit einem entsprechenden Rührwerk versehen ist. Zuerst gibt man die Schwefelsäure hinein, dann das geschmolzene Fett, setzt den Rührapparat in Bewegung und erwärmt durch Einleitung von Dampf auf 120°. Die Menge der Schwefelsäure beträgt je nach dem Rohmaterial 6 bis 12 Proc. Bei leicht verseifbaren Fetten, wie Palmöl, genügen 6 Proc. während Küchenabfälle und andere schwer verseifbare Fette oft bis 15 Proc. Schwefelsäure benöthigen. Ist die Masse auf 120° erwärmt, so bläht sie sich nach und nach auf, wird dunkel und endlich braunschwarz, unter gleichzeitiger heftiger Entwicklung von Schwefligsäure. Diese wirkt besonders auf die Augen der dabei beschäftigten Arbeiter unangenehm ein, und muss deshalb für eine gute Lüftung des Einrührlokales gesorgt werden. Am Schluss der Verseifung besteht die Masse aus den entsprechenden Sulfofettsäuren. Diese zu zerlegen und gleichzeitig von den unverseifbaren, kohligen, schwarzen Rückständen zu trennen, ist der Zweck des zweiten Theiles der Arbeit, des Aufkochens mit Wasser. Man lässt die Sulfofettsäuren zuerst auskühlen und lässt

1) Mittheil. a. d. techn. Versuchsanst. in Berlin 1893 S. *37.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *367.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *215.
4) Seifenfabr. 1893 S. 98.

Nr. 69 005) besteht darin, dass eine selbständige Hülse aus Wachs oder dergl. durch Giessen in einer gravirten Form hergestellt wird, indem zunächst nur die Vertiefungen ausgegossen werden und dann ein Mantel aus einem andersfarbigen Wachs oder dergl. gebildet wird, worauf diese mehrfarbige Hülse in einer Kerzenform zur Kerze fertig ausgegossen wird.

Maschine zum Anschmelzen eines gerieften Aufsteckkegels an Kerzen von H. Dölle (D. R. P. Nr. 70 037). — Vorrichtung zum Beschneiden von Kerzen von Desmarais & Cp. (D. R. P. Nr. 72 534).

Zur Herstellung von Natronseife werden nach J. Trabert (D. R. P. Nr. 72 921) 34 Th. Fett und 31 Th. Aetzammoniak von 0,96 spec. Gew. in einem verschlossenen Gefässe unter etwa 4 Atm. Druck mittels Dampfes mehrere Stunden auf etwa 100° erwärmt, wobei sich Ammoniakseife bildet. Zur schnellen Verseifung muss man die Ammoniaklösung so concentrirt als möglich anwenden. Die hierbei übrig bleibende Lauge enthält Ammoniak und Glycerin. Man kann die Ammoniakseife auch so herstellen, dass man Fettsäuren mit Ammoniaklösung zusammenbringt. Die erhaltene Ammoniakseife wird nun mit einer auf etwa 80° erwärmten Lösung von phosphorsaurem Natron vorsichtig übergossen, um das plötzliche, stückweise Ausscheiden der sich bildenden Natronseife zu verhindern. Die Temperatur wird allmählich bis auf 100° gebracht und auf dieser Temperatur so lange gehalten, bis die Seife die erforderliche Consistenz zeigt, worauf unter Umrühren auf Kern gesotten wird. Auf 100 Kilogrm. Ammoniakseife werden 16 bis 23 Kilogrm. phosphorsaures Natron (in 100 Kilogrm. heissen Wassers gelöst) zugesetzt. Die übrig bleibende Mutterlauge enthält Ammoniumphosphat, Glycerin und unverbundene Fettsäure, und man kann diese Stoffe nach bekannten Verfahren weiter verarbeiten, um sie bei einer neuen Darstellung wieder mit zu verarbeiten. Die von der Mutterlauge getrennte feste Natronseife wird durch Zusatz von ätherischen Oelen und Farben wohlriechend gemacht und gefärbt und in Formen zum Erstarren gegeben.

Verseifung. Um nach C. Katt (D. R. P. Nr. 71 189) die fast augenblickliche Verseifung der Fette zu erzielen, mischt man sie mit Laugen mittels eines Centrifugalemulsors. Dabei tritt eine so äusserst feine Vertheilung der Flüssigkeiten und eine so innige Berührung ihrer Theilchen ein, dass sich sofort Seife bildet.

Seife mit wolframsauren Alkalien. Wenn man nach W. B. Brittingham (D. R. P. Nr. 71 180) gewöhnlicher Seife Natriumwolframat zusetzt, so wird ihre reinigende Wirkung wesentlich erhöht und ihr ausserdem die Eigenschaft verliehen, sich weit weicher als gewöhnliche Seife anzufühlen. Das Verhältniss des wolframsauren Natrons zur Seife kann nach Belieben gewählt werden, zweckmässig indessen verwendet man auf 1 Kilogrm. Seife nur 6 Grm. Wolframsalz.

Ein selbstthätiger Abschneidapparat für laufende Stränge aus Seife oder anderen plastischen Massen von M. Heintz (D. R. P. Nr. 71 951) ist gekennzeichnet durch einen pendelartig aufgehängten, in der Stirnwand des Schneidwagens bezw. Schlittens durch Schlitz oder Leistenführung geführten Schneiderahmen.

Seifen, welche Schwefel chemisch gebunden enthalten, erhält man nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 71 190) dadurch, dass man ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen angehörige Fett- oder Harzsäuren oder Fettsäureester (natürliche Fette und Oele) mit Schwefel auf 120 bis 160° erhitzt, wobei Addition des letzteren stattfindet, und dann die so erhaltenen Thiosäuren und Thiofette für sich oder unter Zusatz ungeschwefelter Fette bez. Fett- und Harzsäuren unter Vermeidung höherer Temperatur durch Basen verseift. Diese sog. Thiosapole sollen als Toiletteseifen, sowie als kosmetische und dermatologische Präparate Verwendung finden [1].

Zur Verwerthung der Unterlauge soll sie eingedampft und als Walkextract verkauft werden [2].

Falsche Seifenanalysen tadelt mit Recht C. Deite [3]; heiter ist das Gutachten von Dr. Lauring über „Ammoninseife“, sowie die Auslassung von A. Engelhardt.

Seifenpreise. Die Vereinigung der rheinisch-süddeutschen Verbände deutscher Seifenfabrikanten geben folgende Berechnung der Selbstkosten für weisse Kernseife für mittlere und grössere Fabriken:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70 Kilogrm. Kernöl (ohne Fass) | | 37,45 Mark | |
| 30 „ Cottonöl „ „ | | 15,45 „ | |
| | | 52,90 Mark | |
| Lauge, Salz, Feuerung | | 6.— „ | |
| 146 Kilogrm. Ausbeute kosten demgemäss | | 58,90 Mark | |
| oder es kosten 100 Kilogrm. Seife | | | 40,35 Mark |
| Arbeitslöhne | 1,30 Mark | | |
| Reisespesen und Provision | 3,— „ | | |
| Porti, Sconti, Zinsen, Abschreibung, Steuern, Feuer-, Unfall- u. s. w. Versicherung, Gehälter, kleine Unkosten | 2,40 „ | = 6,70 Mark | |
| Kisten- und Durchschnittsfracht | | 2,70 „ | 9,40 „ |
| Selbstkostenpreis für 100 Kilogrm. franco in die Nähe | | | 49,75 Mark |
| Für Nutzen und Haushaltungskosten 6 Proc. | | | 3,— „ |
| | | Niedrigster Verkaufspreis | 52,75 Mark |

Die Vereinigung der Seifenfabrikanten Mitteldeutschlands [4]) stellt folgende Berechnung auf:

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 623.
2) Seifenfabr. 1893 S. 34.
3) Seifenfabr. 1893 S. 130.
4) Seifenfabr. 1893 S. 633.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 150 „ Talg | = | 90,— | „ |
| Kosten für reine Sodaverseifung (20 Kilogrm. 126proc. kaust. Soda) für 100 Kilogrm. | = | 32,50 | „ |
| Weitere Fabrikationskosten, bestehend in Kohlen, Miethe, Löhnen, Abschreibungen, Reparaturen u.s.w. | = | 26,— | „ |
| | | 413,50 | Mark |
| 650 „ Ansatz geben einschl. Eintrocknen und Verwendung des Leimes zu billigeren Sorten eine Auslieferung von etwa 140 Kilogrm. = 910 Kilogrm. Seife. | | | |
| Hierzu kommen 15 Proc. Geschäftsunkosten (Durchschnittserfahrung von 5 Jahren 12 bis 18 Proc.), bestehend aus: Verpackung, Frachten, Zinsen, Portis, Gehältern, Agenturprovisionen oder Reisespesen, Rollgeldern oder Geschirrspesen, ohne Geschäftsverluste | | 62,— | „ |
| | | 475,50 | Mark |
| mithin Selbstkostenpreis für 100 Kilogrm. Seife | | 52,25 | „ |

Oranienburger oder gelbe Wachsseife.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 500 Kilogrm. Palmkernöl | = | 265,— | Mark |
| 100 „ = 20 Proc. Harz | = | 16,— | „ |
| Reine Verseifungskosten, wie bei Wachsseife | = | 25,— | „ |
| Weitere Fabrikationskosten, wie bei Wachsseife | = | 20,— | „ |
| | | 326,— | Mark |
| Hierzu Durchschnittsunkosten, wie bei weisser Wachsseife 15 Proc. | = | 49,— | „ |
| | | 375,— | Mark |
| 500 Kilogrm. Fettansatz geben einschl. Harz und Eintrocknen eine Auslieferung von à 160 Kilogrm. = 800 Kilogrm., mithin Selbstkostenpreis für 100 Kilogrm. Seife | | 46,85 | Mark |

Harzkernseife.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 475 Kilogrm. Palmkernöl | = | 251,75 | „ |
| 25 „ Palmöl | = | 14,— | „ |
| 170 „ Harz | = | 21,— | „ |
| Reine Verseifungskosten, wie bei Wachsseife | = | 25,— | „ |
| Weitere Fabrikationskosten, wie bei Wachsseife | = | 20,— | „ |
| | | 331,75 | Mark |
| Hierzu Durchschnittsunkosten, wie bei weisser Wachsseife, 15 Proc. | = | 49,75 | „ |
| | | 381,50 | Mark |
| 500 Kilogrm. Fettansatz geben einschl. Harz und Eintrocknen eine Auslieferung von à 167,5 Kilogrm. = 837,5 Kilogrm., mithin Selbstkostenpreis für 100 Kilogrm. Seife | | 45,55 | „ |

Leimseifen werden nach C. Deite[1]) mit 20 bis 30 Proc. Wasserglas versetzt. — Zur Anfertigung einer Harzseife mit 100 Proc. Harz sind zwei Siedemethoden im Gebrauch. Die eine besteht darin, dass man Fette und Harz mit starken Aetzlaugen zu einer auf Unterlauge ruhenden Kernseife vorsiedet. Der schliffige Kern wird dann nachträglich in der Form oder in einem Füllkessel durch Unterkrücken von Wasserglas oder Sodalösung gehärtet. In diesem Falle besteht der Ansatz aus Talg, Palmöl und Harz. Nach der anderen Methode siedet man aus Fetten, z. B. Kernöl oder Cocosöl, wozu auch 10 bis 20 Proc. Talg

1) Seifenfabr. 1893 S. 178, 194 u. 417.

oder Palmöl Verwendung finden, und Harz direct mit starken Aetzlaugen eine Seife. Man rechnet zur Verseifung etwa auf 100 Proc. Fette und 100 Proc. Harz 100 Proc. 37grädige Aetznatronlauge. Das Fett wird eingeschmolzen und darin das Harz aufgelöst. Nun gibt man in den Siedekessel die 37grädige Aetzlauge, lässt diese aufkochen, und will man auch noch Wasserglas oder Talk daneben anwenden, so wird dieses in die heisse Lauge eingekrückt. Nun wirft man einige Abschnitte zur Lauge, und sind diese theilweise gelöst, so wird nach und nach das Fettharz zur Lauge gekrückt. Vorsicht ist nöthig, denn die Masse steigt oft ganz bedeutend. Hat man die Verhältnisse ziemlich richtig abgewogen, so könnte es wohl stimmen, und die Seife kann als fertig betrachtet werden, wenn das letzte Fettharz zur Lauge gekrückt ist; aber bei grösseren Suden stimmen die Verhältnisse fast niemals ganz genau: man ist aufs Probiren angewiesen. Gewöhnlich wird solche Seife, wenn das letzte Fettharz eingekrückt wird, sehr dick, so dass die Seife kaum mit der Krücke zu bearbeiten ist. Es ist nicht nöthig, solche dicke Seife anhaltend oder wohl gar so lange zu krücken, dass sie gleichmässig ist; man hört auf, wenn das Fettharz untergekrückt ist. Nun wird der Kessel fest gedeckt, und durch Nacherhitzung bildet sich eine annähernd flüssige Seife, welche sich krücken lässt. Man entnimmt jetzt Proben und stellt daran fest, ob die Seife genügend fest wird, oder ob dieselbe zu hoch in Laugenkraft steht. Beides kann noch durch Nachgeben von starker Lauge oder von Fettharz oder nur Fett geändert werden.

Kaltwasserseife nach F. Eichbaum[1]). Als seiner Zeit die von England eingeführte Sinclairseife in den Handel gebracht und mit grosser Reclame als beste Haushaltseife empfohlen wurde, nahmen auch einige inländische Seifenfabriken die Fabrikation von Kaltwasserseife in die Hand. Diese Seife besass meistens alle gerühmten Eigenschaften des englischen Produktes, war aber bedeutend billiger als letzteres. Es wurde eine derartige Seife entweder als Harzkernseife aus Talg, gebleichtem Palmöl o. dgl. und 20 Proc. hellem Harz fabricirt, nach Entfernen der Unterlauge gewöhnlich der Seife noch 4 bis 5 Proc. venetianischer Terpentin zugesetzt und ihr dann in der Form noch etwas mit Wasserglas gemischte starke Krystallsodalösung eingekrückt, oder es wurde die Kaltwasserseife, ähnlich einer kaltgerührten Hausseife, nach verschiedenen Ansätzen vielfach auf folgende Weise hergestellt:

| I. | | | II. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 300 | Kilogrm. | Cocosöl, | 320 | Kilogrm. | Cocosöl, |
| 40 | „ | Talg, | 60 | „ | Talg, |
| 10 | „ | rohes Palmöl, | 20 | „ | Kammfett, |
| 150 | „ | helles Harz, | 10 | „ | venetianischer Terpentin, |
| 250 | „ | Aetznatronlauge v. 36° B., | 100 | „ | helles Harz, |
| 20 | „ | Potaschlösung von 30° B., | 253 | „ | Aetznatronlauge v. 36° B., |
| 15 | „ | Natronwasserglas von 38° B. | 25 | „ | Potaschlösung von 30° B., |
| | | | 10 | „ | Natronwasserglas von 38° B., |

1) Seifenfabr. 1893 S. 814.

gehen gelassen. Das Harzfett wird hierauf durch ein feines Haarsieb gegossen, abgewogen und zum Gebrauch fertig gestellt. Die Lauge hat man inzwischen in den Kessel gebracht und durchsieden gelassen, dann setzt man nach herausgezogenem Feuer die Potaschlösung und das Wasserglas hinzu. In die 85° heisse Laugenmischung krückt man hierauf allmählich das 73° heisse Harzfett. Die Masse wird sich zuletzt sehr dick zeigen; doch ist ein starkes Krücken unnöthig. Befindet sich das letzte Harzfett in der Lauge, so entfernt man die Krücke, deckt den Kessel etwa 2 Stunden, krückt dann nochmals durch und bringt die Seife in flache, mit Blech beschlagene Formen. Vortheilhaft ist es eventuell auch, die Seifenmasse nach dem Decken des Kessels leicht anzuwärmen. Etwaige Abfälle von dieser Seife werden am besten in der siedenden Lauge der nächstfolgenden zergehen gelassen. Die aus der Form genommene Seife wird geschnitten und aufgestellt, wonach sie erst ein besonders vortheilhaftes Ansehen erhalten wird.

Vorschriften zur fachmännischen Verfälschung von Seife mit Mehl u. dgl. werden noch immer gegeben [1]).

**Glycerin.** Die Destillation schwerflüchtiger Stoffe geschieht nach B. Jaffé & Darmstaedter (D. R. P. Nr. 71 000) in einem Luftstrome. Alle flüchtigen Stoffe entwickeln schon weit unter ihrem Siedepunkt Dämpfe, welche aber ihrer geringen Spannung wegen nicht in die Vorlage überzugehen vermögen. Leitet man nun in eine derartig erhitzte Substanz einen Strom eines permanenten Gases, welches eine nachtheilige chemische Veränderung auf die Substanz nicht ausübt, so kann eine lebhafte Destillation weit unter dem Siedepunkt erzielt werden. Es wurde z. B. ermittelt, dass Anilin im Luftstrom aus dem Wasserbade leicht destillirt werden kann. Insbesondere gedenken die Patentinhaber, dieses Verfahren der Destillation auf Glycerin anzuwenden und als permanentes Gas Luft zu benutzen. Es hat sich gezeigt, dass Glycerin schon bei etwa 120° im Luftstrom zu destilliren beginnt, und dass bei 170 bis 180° die Destillation sehr lebhaft ist. Abgesehen von dem ökonomischen Vortheil, den diese Destillationsmethode dadurch gewährt, dass die Dampferzeugung und -überhitzung in Fortfall kommt, ist das Destillat auch von grösserer Reinheit als das mit Wasserdampf erzielte. Es findet keinerlei Zersetzung des erhitzten Glycerins statt, so lange man unterhalb derjenigen Temperatur bleibt, bei welcher das Glycerin im Dampfstrom ebenfalls zersetzt werden würde.

## Firnisse, Anstriche u. dgl.

**Harze.** Für Abietinsäure, aus verschiedenen Colophoniumsorten gewonnen, stellt H. Mach [2]) die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ fest.

1) Seifenfabr. 1893 S. 356 u. 818.
2) Monatsh. f. Chemie 1893 S. 186.

Nachweis von Colophonium in Dammarharz. Nach E. Hirschsohn[1]) wird Colophonium von der wässerigen Ammoniakflüssigkeit ziemlich leicht zu einer opalisirenden Flüssigkeit gelöst, und kann aus dieser das Harz mit einer Säure gefällt werden. Dammar, im gepulverten Zustande mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, gibt einen gelblich oder röthlich gefärbten Auszug, der beim Uebersättigen mit Säure entweder keine oder nur eine schwache Opalescenz zeigt.

Copale bespricht M. Bottler[2]), — F. Lüdy[3]) die Handelssorten der Benzoë.

Zur Entfärbung von Bernsteinöl wird dasselbe nach A. Jolles[4]) mit Wasserdampf destillirt und mit Permanganat gebleicht.

Zur Herstellung von Harzölfirniss löst man nach E. Pietzcker (D. R. P. Nr. 67336) in Harzöl 3 bis 5 Proc. sog. harzsaures oder leinölsaures Mangan oder Blei. Darauf vermengt man das so behandelte Harzöl vermittels eines Rührwerkes bei einer Temperatur von 50° mit einer starken Lösung eines chlorsauren, chlorigsauren oder unterchlorigsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes bez. mit einer Lösung der betreffenden Chlorwasserstoffsalze. Sodann lässt man bei gleicher Temperatur abstehen, bis Oel und Lösung sich getrennt haben und das Oel klar geworden ist.

Zur Herstellung von Firniss mittels Elektricität vermischt H. Pfanne (D. R. P. Nr. 71493) gereinigtes Leinöl innig mit Wasser und Schwefelsäure und leitet einen elektrischen Strom 2 bis 3 Stunden lang hindurch. Es ist hierbei nothwendig, dass das Gemenge stets eine Emulsion bilde, was man dadurch erreicht, dass man in dem Gefäss eine Rührvorrichtung anordnet, die abwechselnd in der einen und in der anderen Richtung rotirt. Diese Umkehrung der Richtung geschieht selbstthätig mittels zweier Riemen und Losscheiben. Gefäss und Rührvorrichtung sind von Metall und gegen einander isolirt, so dass behufs Durchleitung des elektrischen Stromes der eine Pol einer Dynamomaschine mit dem Gefäss, der andere mit der Rührvorrichtung leitend zu verbinden ist[5]).

Zum Verdicken trocknender Oele wird nach W. N. Blakeman (D. R. P. Nr. 72389) eine mineralische Seife (zweckmässig eine solche, welche die Fähigkeit besitzt, Kohlensäure zu absorbiren, z. B. Thonseife) unter Anwendung von Wärme in einem thierischen oder pflanzlichen Oele aufgelöst, welches unter dem Einfluss der angewendeten Hitze nicht zersetzt wird. Von Pflanzenölen eignet sich hierzu das Sonnenblumenöl, indessen ist diesem das Baumwollsamenöl vorzuziehen. Man gibt dem Oel etwa 20 bis 30 Proc. der mineralischen Seife oder so viel davon bei, dass die Mischung eine gallertartige Beschaffenheit annimmt.

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1892 S. 609.
2) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1893 S. 1; Dingl. 287 S. 88; 288 S. 21.
3) Archiv der Pharm. 231 S. 43 u. 500.
4) Dingl. 288 S. 22.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 Heft 8.

dessen ist eine Bedingung bis zu dem angegebenen Procentsatz vorzu-
ziehen. Das so eingedickte Oel wird dann mit dem zu behandelnden trocknenden Oel entweder nur durch Umrühren oder unter gleichzeitiger Anwendung eines Wasserbades von mässiger Temperatur vermischt. Der Zusatz an eingedicktem Oel kann 5 bis 7 Proc., mehr oder weniger, betragen. Nachdem die Mischung erkaltet ist, stellt sie einen bei weitem besseren Farbstoffträger dar, als das Oel vor der Behandlung.

Farbmittel und Maltechnik der Alten, bes. der alten Aegypter, bespricht v. Minutoli[1]), — Fr. Lincke[2]) die Pompejanische Wandmalerei, — E. Berger[3]) die Entwicklungsgeschichte der Maltechnik.

Die Technik der Oelmalerei bespricht Petruscheffski[4]), er schliesst:

1. Die Beständigkeit vieler Farbstoffe in Pulverform, die dem Lichte ausgesetzt sind, erweist sich als vollständig befriedigend; bei anderen ist sie von der Art und Weise der Zubereitung abhängig. So sind einige Gattungen des Zinnobers für den Gebrauch vollständig untauglich, da sie nach Einwirkung des Sonnenlichtes einen dunkelbraunen Ton annehmen; als brauchbar erweist sich nur der sogenannte Bergzinnober. Einige Gattungen des dunklen und orangefarbenen Cadmiums, die von namhaften Firmen entstammen, erhielten, nachdem sie lange Zeit dem Lichte ausgesetzt wurden, einen Ton, der sich dem hellen Ocker (Lichtocker) näherte.

2. Wurden dieselben Farbstoffe mit Oel angerieben, so veränderten sie sich im Allgemeinen durch anhaltende Belichtung weniger als die vorhergehenden; übrigens sind die angegebenen Bemerkungen, die sich auf Zinnober und Cadmium in Pulverform bezogen, auch auf die bez. Oelfarben anwendbar. In den mit Oel angeriebenen Farbstoffen entstehen noch andere optische Veränderungen, die der gegenseitigen Einwirkung beider Bestandtheile zuzuschreiben sind. Einige Harze und Balsame, die dem Oele beigemischt werden, schützen die Farben vor Veränderungen, die durch den Einfluss des Lichtes, oder genauer durch die Einwirkung der Luft in Gegenwart des Lichtes hervorgerufen werden.

3. Das Zusammenziehen einer und derselben Farbe, die mit verschiedenen Oelen zubereitet wurde, erwies sich verschieden; ebenfalls ist das Zusammenziehen von verschiedenen Farben bei Anwendung desselben Oels auch verschieden. Die Vergrösserung der Menge des Oels bei einer und derselben Farbe ist im Allgemeinen von grösserer Contraction beim Trocknen begleitet; hieraus lässt sich nicht folgern, wie es der Versuch zeigt, dass Farben, die bei ihrer Bereitung in Folge ihrer Eigenthümlichkeit mehr Oel bedürfen als andere, deshalb auch immer eine grössere Contraction zeigen als letztere.

Die grosse Verminderung des Gewichtes und des Volumens, die bei den verschiedenen Farben eine sehr verschiedene ist, weist auf eine verschiedene Energie der chemischen Processe hin, die in den Farben stattfinden. Z. B. bei dem mit Mohnöl bereiteten Barytweiss schwindet das Volumen nach Verlauf von 2 Jahren weniger als um 3 Proc.; bei mit Mohnöl bereitetem Bleiweiss um 18 Proc. des anfänglichen Volumens.

4. Die optischen Eigenschaften der Farben sind auch von dem angewandten Oel abhängig; es eignet sich für jeden Farbstoff ein bestimmtes von den ange-

---

1) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 171.
2) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 442.
3) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 340.
4) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 419.

führten Oelen am besten. Eine endgiltige Bestimmung der Bestandtheile in dieser Hinsicht bedarf noch vieler und langwieriger Versuche.

5. Die Farben der Zukunft sollten mit Aufschriften versehen sein, auf denen ihre Zusammensetzung genau angegeben ist; so zugerichtete Farben könnten sowohl zur Malerei als auch zu Versuchen verwandt werden. Die gegenwärtigen Farben enthalten wechselnde Mengen Oel und andere Beimischungen und sind daher unbrauchbar, um bestimmte Schlussfolgerungen zu ziehen.

6. Die Siccative beschleunigen zwar die chemischen Processe in den Farben, vermindern aber im Allgemeinen ihre Beständigkeit; der Gebrauch derselben ist oft unentbehrlich, muss jedoch mit Vorsicht und Geschick angewandt werden.

7. Bei dem dünnen Untermalen ist es vortheilhaft, um das Trocknen zu beschleunigen, die Gemälde auf längere Zeit dem Sonnenlichte auszusetzen; das vollendete Gemälde soll im Gegentheil nicht exponirt werden; die chemischen Processe sollen durch Zufügung von Balsamen und Harzen verzögert werden, auch durch Bedecken der Rückseite des Bildes mit irgend einem Firniss.

8. Das Beimischen von Harzen und flüchtigen Oelen zu den Farben ist im Allgemeinen begründet; es muss aber durch vorhergehende Versuche bestimmt werden, ob die Farbe durch solchen Zusatz spröde wird und dafür gesorgt werden, dass bei dem raschen Verdampfen der flüchtigen Oele die Cohäsion der Farbeteilchen nicht vermindert wird.

9. Die Anzahl der in der Malerei angewandten Farben soll keine zu geringe sein, da in solchem Falle den gegenwärtigen Anforderungen auf die Natürlichkeit und das Kolorit nicht genügt werden kann. Die Anzahl soll auch keine zu grosse sein, da in diesem Falle neue und uns unbekannte chemische Thätigkeiten auftreten würden. Die Meinung, dass es möglich wäre, sich mit sieben Farben zu begnügen, da alle Farben der Natur aus einer solchen Anzahl von Tönen bestehen, ist irrig. Die Mischung der natürlichen Strahlen und die Bildung der Töne durch die Mischung materieller Partikel folgen verschiedenen Gesetzen.

Der I. Congress der Deutschen Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren[1]) schliesst sich folgenden Ausführungen an:

1. Die stete Ueberwachung des Verkehres der Malmittel (Farben, Bindemittel, Firnisse u. s. w.) im Betreffe ihrer Reinheit und Brauchbarkeit ist unabweisbares Bedürfniss.

2. An sämmtlichen höheren Lehranstalten und Akademien für die Ausbildung auf dem Gesammtgebiete der Malerei ist dafür Sorge zu tragen, dass dem Schüler Gelegenheit gegeben wird, die technischen Materialien der Malkunst, deren Wesen, Herstellung, Veränderungen, durch die Atmosphäre, chemische Wechselwirkung u. dgl. veranlasst, in eingehender Weise kennen zu lernen.

3. Zur Erreichung dieses Zieles sind an den genannten Lehranstalten Laboratorien, Werkstätten zu errichten, an welchen Sachverständige, Chemiker und Maler, in gemeinschaftlicher gegenseitig sich ergänzender Arbeit thätig sind, ebenso Lehrstühle, deren Wirkungskreis darin besteht, durch Vorträge, Demonstrationen, praktische Curse, dem Schüler über die Malmittel, das Malverfahren, unter wissenschaftlicher Begründung an der Hand der durch die Chemie, Physik in Gemeinschaft mit der Praxis gewonnenen Erfahrungen entsprechende Anregung und Aufklärung zu geben.

Sauerstoffaufnahme trocknender Oele prüfte Lettenmeyer[2]) durch Aufstellen in flachen Schälchen. Zur Verwendung kamen: indisches und baltisches Leinöl, natürliches und gebleichtes Nussöl, Mohnöl und Hanföl; diese Oele wurden sämmtlich in der

---

1) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 481.
2) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 431.

gezogen. In den ersten Tagen zeigten sämmtliche Proben mit Ausnahme des gebleichten Nussöls nur äusserst geringe, kaum merkliche Gewichtszunahmen. Bedeutender wurden sie zuerst bei natürlichem Nussöl, dann bei Hanföl, Mohnöl und zuletzt bei den Leinölen. Letztere zeigten erst nach längerer Zeit, dann aber plötzlich starke Sauerstoffaufnahme, und es möchte fast scheinen, als ob die Leinöle am schlechtesten trocknend wirken. Dies ist jedoch nur scheinbar, denn sobald bei Leinöl der Trockenprocess eingeleitet ist, verläuft er sehr rasch. Diese rasche Sauerstoffaufnahme gibt sich auch an der äusseren Structur des beim Eintrocknen gebildeten Häutchens kund. Während Mohnöl und Nussöl ziemlich glatte Häutchen geben, liefern die Leinöle und Hanföl, das dem Leinöl ähnlich ist, mit Furchen und Runzeln bedeckte Oberflächen. Aus diesem Grund eignen sich Nussöl und Mohnöl für Künstlerfarben besser als Leinöl, besonders bei pastosem Auftrag, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, dass das Bild Runzeln oder Falten erhält. Die Erscheinung, dass die Oele erst nach längerer Zeit zu trocknen beginnen, lässt vermuthen, dass sie einer Vorbereitung hierzu bedürfen oder, dass sie durch längeres Liegen zugänglicher gemacht werden, Sauerstoff aufzunehmen. In viel deutlicherer Weise scheinen die Oele diese Vorbereitung durch geeigneten Bleichprocess (mit Wasserstoffsuperoxyd) zu erhalten. Das gebleichte Nussöl zeigt schon am ersten Tag eine Gewichtszunahme von 0,3 Proc., am 7. Tage schon 2,4 Proc.; die anderen Oele liessen erst nach 10 bis 14 Tagen merkliche Zunahme, höchstens bis zu 0,9 Proc., erkennen. Durch den Bleichprocess würden somit die Oele raschere Trockenfähigkeit erhalten und es wäre vielleicht ermöglicht, die Anwendung von das Trocknen wohl fördernder, aber sonst oft nachtheilig wirkender Siccative zu reduciren. Von den Siccativen dürften hauptsächlich diejenigen, welche Blei enthalten, da dieses mit fettem Oel Verbindung eingeht, die sehr stark nachdunkelt, zu verwerfen sein. Nussöl, Hanföl, Mohnöl zeigen nach ungefähr 50 Tagen das Maximum der Sauerstoffaufnahme, nach 110 Tagen nehmen sie an Gewicht ab. Die beiden Leinöle zeigen zwar auch geringe Gewichtsabnahme, nehmen jedoch im Allgemeinen constant zu, so dass sie am Ende des Versuches die höchste Gewichtszunahme erreichen. Als vorzüglich erwähnt zu werden verdient das gebleichte Nussöl, indem es rasch und gleichmässig trocknet. Ihm folgen das natürliche Nussöl, Mohnöl, dann Hanföl und die beiden Leinöle. — Was die Trockenfähigkeit betrifft, so scheint ein anderes Oel, das noch wenig bekannte Lallemantiaöl alle übrigen zu übertreffen. Genanntes Oel stammt von einer Labiate, Lallemantia iberica, welche in der Umgebung von Kiew gebaut wird.

Aetherische Oele in der Malerei bespricht G. Bornemann[1]). Die ätherischen Oele können in der Malerei in doppelter Hin-

1) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 175.

sicht verwendet werden: als Mittel, die gewöhnlich verwendeten Oelfarben zu verdünnen und gleichzeitig ihr Eintrocknen zu begünstigen; ferner als Lösungsmittel für Harze und in Form solcher Lösungen zum Aufnehmen der Farbstoffe selbst, auch zur Erzeugung durchsichtiger Ueberzüge über dem fertigen Gemälde. Sollen die ätherischen Oele nur verdünnend wirken,

| 100 Th. Oel lösen: | Bernstein | Colophon | Copal | Dammara | Mastix | Schellack | Gelbes Bienenwachs | Erdwachs |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cajeputöl . . . | 6,5 | 43,7 | 5,5 | 42,5 | 41,2 | 0,7 | — | — |
| Copaïvaöl . . . | — | 24,9 | 0,0 | 34,6 | — | — | 4,5 | — |
| Kampheröl leicht . | 9.7 | 46,2 | 9,2 | 34,9 | 35,0 | 1,3 | — | — |
| Kampheröl schwer | 6,5 | 31,3 | 2,8 | 50,1 | 37,9 | 0,8 | — | — |
| Lavendelöl . . . | — | 52,9 | — | 33,1 | — | — | 9,3 | — |
| Nelkenöl . . . | — | 79,8 | 0,0 | 18,3 | — | — | — | — |
| Rosmarinöl . . . | 10,2 | 48,9 | 4,8 | 99,4 | 21,4 | 0,8 | — | — |
| Spiklavendelöl . . | 8.9 | 40,9 | 9,5 | 41,7 | 33,5 | 3,7 | — | — |
| Terpentinöl . . | 7,5 | 51,8 | — | 64,3 | 52,8 | 12,9 | — | — |
| Terpentinöl rectific. | 10,3 | — | 6,5 | — | — | — | 8,1 | 6,9 |
| Paraffinöl . . . | — | — | — | 9,3 | — | — | 4,5 | — |
| Wachsöl . . . . | 2,9 | — | — | 67,3 | — | — | 5,6 | — |

so muss man terpenfreie oder verharzte terpenhaltige Oele benutzen; sollen sie gleichzeitig die spätere Trocknung begünstigen, so müssen terpenhaltige, frische ätherische Oele angewendet werden. Als Lösungsmittel für Harze werden diejenigen flüchtigen Oele zu verwenden sein, welche besonders gut verwendbare Lösungen liefern. Eine solche Harzlösung muss harzreich sein, leicht verdunsten und einen farblosen, durchsichtigen Rückstand liefern, der weder reisst noch abblättert; dabei darf sie nicht durch irgend welche chemische Eigenschaften den Farbstoff, den sie auf die Leinewand befestigen soll, schädigen. Die ersten beiden Anforderungen (harzreiche, leicht verdunstbare Lösungen) könnten bestritten werden; eine zu concentrirte Lösung lässt sich aber leicht verdünnen und eine zu flüchtige durch Zusätze schwerer flüchtig machen; es ist also doch wohl das Richtige, die harzreichere und flüchtigere Lösung der minder flüchtigen und verdünnteren vorzuziehen. Zunächst dürften von den Oelen als unbrauchbar zu bezeichnen sein: Copaïvaöl, schweres Kampheröl, Nelkenöl wegen zu geringer Flüchtigkeit, und Paraffinöl aus diesem Grunde und des geringen Lösevermögens wegen. Von den Harzen kommen ihrer geringen Löslichkeit wegen in Wegfall: Bernstein, Copal und Schellack; auch die Wachsarten sind ungeeignet. Von den übrig bleibenden flüchtigen Oelen sind am flüchtigsten das Rosmarinöl, das rectificirte Terpentinöl, das Wachsöl und das leichte Kampheröl. Für das rectificirte Terpentin- und das Wachsöl liegen noch nicht genug Untersuchungen vor, um über sie urtheilen zu können. Den höchsten Harzgehalt zeigen die Lösungen von Dammara in Rosmarinöl, Terpentinöl und Wachsöl. Der Verdunstungsrückstand ist in den ersten beiden Fällen von tadelloser

phonium oder Mastix durchweg noch höher und nur bei den drei wenig löslichen Harzen niedrig. Man gelangt also zu dem Schlusse, dass eine Auflösung von Dammara in Terpentinöl und noch besser in Rosmarinöl die gewünschten Eigenschaften besitzen müsse. Wird allerdings auf Dünnflüssigkeit der Lösung grosser Werth gelegt, so wäre in dieser Richtung die Lösung von Dammara in Lavendelöl allen anderen voran.

Leinölfirniss. Leinöl wurde mit verschiedenen Salzen erhitzt; 1 bis 3 Proc. Manganborat gaben bei 220 bis 230° den besten Firniss. Die Versuche auf die Trockenfähigkeit des Oels wurden in der Art vorgenommen, dass man Glasplatten mit demselben bestrich und sodann in einen lichten Raum brachte, wo dasselbe eintrocknen sollte. Die Temperatur des Oels war nicht eine ganz gleichmässige, doch kann man annehmen, dass die Versuche im Grossen und Ganzen bei 17° angestellt wurden und diese Temperatur gleichmässig den ganzen Tag eingehalten wurde. Zu gleicher Zeit wurden gewöhnlich 12 bis 20 Versuche angestellt. Das Häutchen wurde nach dem Trocknen dadurch untersucht, dass man mit dem Finger über dasselbe fuhr. Die einzelnen Platten wurden in Zwischenräumen von verschiedenen Stunden vorgenommen und die Trockendauer wurde berücksichtigt. Vorzugsweise ist die Farbe und die Festigkeit des Häutchens zu berücksichtigen. Das Endresultat der verschiedenen Versuche sehen wir am einfachsten und klarsten aus nachstehender Tabelle.

| Trockner | Menge des angewendeten Trockners. Gramme | Kochdauer Stunden | Zum Trocknen nöthige Zeit. Stunden | Eigenschaft des Häutchens |
|---|---|---|---|---|
| Bleiglätte | 1,0 | 2¼ | 6 | fast farblos |
| „ | 0,2 | 2¼ | 10 | „ „ |
| „ | 0,8 | 1½ | 10 | |
| Bleiperoxyd | 1,072 | 1½ | [1] | dunkel gefärbt |
| Bleichlorid | 1,247 | 2½ | 24 | etwas gefärbt |
| Mennige | 1,024 | 2½ | 24 | dunkel gefärbt |
| Bleioxalat | 1,323 | 2¼ | [2] | |
| Bleitartrat | 1,6 | 2¼ | 24 | dunkel gefärbt |
| Bleiacetat | 1,46 | 2¼ | 12 | fast farblos |
| Bleiborat | 1,105 | 1½ | 20 | schwach gefärbt |
| Bleicarbonat | 1.197 | 2 | 10 | „ „ |
| Zinkoxyd | 0,5 | 2¼ | 45 | fast farblos |
| Zinksulfat | 1,987 | 2½ | 45 | „ „ |
| „ | 1,500 | 2½ | 40 | gelb gefärbt |
| Zinkacetat | 1,00 | 2¼ | 40 | farblos |
| Zinkborat | 1,00 | 2 | 40 | fast farblos |
| „ | 0,5 | 1½ | 46 | „ „ |
| „ | 0,5 | 1½ | 46 | „ „ |
| Zinkcitrat | 1,5 | 2½ | 36 | „ „ |
| Manganacetat | 1,0 | 2¼ | 20 | „ „ |

1) Erst nach mehreren Tagen.
2) Trocknete gar nicht.

| Trockner | Menge des angewendeten Trockners Gramme | Kochdauer Stunden | Zum Trocknen nöthige Zeit Stunden | Eigenschaft des Häutchens |
|---|---|---|---|---|
| Manganborat | 1,625 | $2^1/_4$ | 20 | farblos und hart |
| Mangansulfat | 1,72 | 2 | 40 | farblos |
| Manganoxalat | 1,64 | 2 | 40 | „ |
| Manganacetat | 0,5 | 2 | 20 | dunkel gefärbt |
| Manganborat | 0,5 | 1 | 20 | farblos |
| Manganacetat | 0,5 | $1^1/_4$ | 20 | „ |
| Manganoxalat | 1,5 | $2^1/_2$ | 36 | „ |
| Mangansulfat | 1,5 | $2^1/_2$ | 36 | „ |
| Manganoxalat | 1,0 | $2^3/_4$ | 48 | gelb gefärbt |
| Mangancitrat | 1,5 | $1^1/_2$ | 24 | dunkel gefärbt |
| Mangantartrat | 1,0 | $2^1/_2$ | 24 | farblos |
| Manganformiat | 1,0 | 1 | 24 | sehr schwach gefärbt |

Bleitrockner geben ein dunkles Oel, das Häutchen aber ist mehr oder weniger farblos. Zinktrockner geben kein gutes Oel, dasselbe trocknet sehr langsam und das Häutchen ist weich. Mangantrockner geben die besten Resultate. Bleiglätte gibt unter den Bleitrocknern das beste Resultat, das Oel trocknet rasch, das Häutchen ist hart und nur sehr wenig gefärbt. Von den Zinktrocknern gibt das Zinkacetat die besten Resultate, dem sich Zinkborat und Zinkcitrat anschliessen, obschon das Oel weniger gut ist. Manganborat und Manganacetat geben die besten Resultate. Das Manganacetat muss jedoch vorsichtig behandelt werden, denn so wie die Hitze gegen 230° steigt, nimmt das Oel eine dunkle Farbe an, indem es sich theilweise in einen theerartigen Stoff umwandelt. Das Manganborat ist schwer zu zersetzen und verlangt viel zu hohe Wärmegrade, um eine Wirkung auszuüben. In zwei Versuchen, welche mit Manganborat und -oxalat unter ganz gleichen Verhältnissen angestellt worden waren, gab das Borat ein sehr gutes, das Oxalat ein schlechtes Produkt. Chloride, Nitrate und Sulfate geben keine guten Trockner ab, die ersten zwei wirken ungemein heftig auf das Oel ein, während das Sulfat zu seiner Zersetzung sehr hohe Hitzegrade verlangt, da es sehr schwer zu zersetzen ist. Dagegen können keine richtigen und bestimmten Schlüsse gemacht werden, wie sich das Verhältniss des Trockners zu der Trockenkraft des Oeles verhalte. Aus den verschiedenen Versuchen, welche nach dieser Richtung hin gemacht worden sind, wurde erkannt, dass das Bleiborat und Mangantartrat Ausnahmen bilden. Das Bleiborat gibt ein Oel, welches ungemein langsam trocknet, während das mit Mangantartrat hergestellte Oel ungemein rasche Trockenkraft besitzt, trotzdem dass die Menge des Tartrattrockners eine bedeutend kleinere ist als die des Bleiborates. 0,2 Proc. Mangan geben ein gut trocknendes Oel, während 1 Proc. Blei im Oele sein muss, wenn dasselbe gut trocknen soll.

Das Lackiren von Oel- und Tempera-Bildern bespricht L. E. Andes[1]), — Ulke[2]) die lithokaustische Malerei.

1) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 199.
2) Techn. Mittheil. f. Malerei 1893 S. 231.

die Verwendung von Taurocholsäure, da die Glykocholsäure ungünstige Wirkungen zeigt. Dieses kann geschehen, indem man die betreffende Farbe mit dicker Gummiarabicumflüssigkeit und einer wässerigen, zweckmässig etwa 5proc. Lösung von Taurocholsäure bez. taurocholsauren Salzen oder Taurin (gleiche Theile haben sich als zweckdienlich erwiesen) mischt, so dass man eine dickbreiige Masse erhält. Dieses Gemisch wird in bekannter Weise auf sog. Walzenmühlen fein gerieben. Soll die Aquarellfarbe feucht bleiben und in Tuben gefüllt werden, so setzt man etwas Glycerin zu. Soll dieselbe dagegen zu sog. trockenen Aquarellfarben in Stücken- oder Tafelform verarbeitet werden, so unterlässt man den Glycerinzusatz und dickt die in beschriebener Weise erhaltenen und feingeriebenen Aquarellfarben durch Verdampfen ein, worauf die Masse in gewünschter Weise etwa durch Pressen geformt wird.

Malverfahren, um mit Wasserfarben der Oelmalerei nahestehende Wirkungen zu erzielen, von E. Jacobsen (D. R. P. Nr. 71444) besteht in abwechselnder Benutzung eines wässerigen, aus Gemischen von gelösten bezw. emulgirten eiweiss-, fett- und seifenartigen Stoffen bestehenden Malmittels (Aquölin) und eines in Wasser unlöslichen, aus Lösungen von Wachs und Harz in ätherischen Oelen und Kohlenwasserstoffen bestehenden Befestigungsmittels, auf dem ersteres haftet.

Zur Herstellung von abwaschbaren Schreibflächen wird nach W. Reissig (D. R. P. Nr. 67779 und 69129) eine entsprechende Unterlage gewählt, die aus Pappe, Stein, Holz u. dgl. bestehen kann. Dieser Unterlage gibt man einen ein- oder mehrmaligen Anstrich von Kali- oder Natronwasserglas. Man verdünnt zu dem Zwecke 33proc. Wasserglas mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser. Ein derartiger Anstrich trocknet indessen mit einer gewissen Sprödigkeit ein. Man verhütet dies in der Weise, dass man der Lösung 1 bis 2 Proc. reines, trocknes, stearinsaures Natron, getrocknete Kernseife, zufügt. Auch die folgenden Stoffe kann man der Lösung statt der Kernseife zufügen: 1. Eine 2- bis 3-proc. Kleisterlösung, 2. eine 2- bis 5proc. Gelatinelösung, 3. eine ammoniakalische Schellacklösung, 4. eine Lösung von Schellack in Borax. Die ammoniakalische Schellacklösung kann sowohl für sich allein, als auch mit dem Wasserglas in Verwendung kommen. Das Verfahren kann auch in der Weise abgeändert werden, dass der Anstrich der Wasserglaslösung mit den Zusatzstoffen nicht in einem Gemisch erfolgt, sondern dass zuerst ein Anstrich mit dem letzteren und nach dem Trocknen desselben der Anstrich mit der Wasserglaslösung durchgeführt wird.

Oelfirnisse aus harten Gummiarten. Nach G. H. Smith (D. R. P. Nr. 71245) sind die weicheren oder leichter löslichen bez. schmelzenden Gummiarten und Gummiharze in verschiedenem Grade fähig, die Lösung von härteren bez. schwerer schmelzenden oder sich lösenden Gummiarten und Gummiharzen in Leinöl und anderen Oelen zu erleichtern oder zu vervollständigen. Dieses wird benutzt, um Oelfirnisse

aus schwer löslichen harten Gummiarten, Gummiharzen, Mineralharzen u. dgl. Produkten ohne Schmelzen derselben vor dem Zusammenbringen mit dem Lösungsmittel herzustellen, indem sie in Gegenwart einer geringen Menge der Lösung der als Lösungsanreger wirkenden weichen Gummiart (Gummiharz) unmittelbar der Einwirkung des Oeles bei verhältnissmässig niederer Temperatur ausgesetzt werden. Als Lösungsanreger benutzt man Dammarharz, sowie die gewöhnlichen leicht löslichen Harze des Handels. Als harte Gummiarten bez. Gummiharze kommen in Betracht: Kauriharz, Copalharz, Animegummi, Bernstein und ähnliche. Man löst z. B. 0,45 Kilogrm. Dammarharz in Leinöl, mischt dazu 7 Kilogrm. Kanriharz und die erforderliche Menge Leinöl und erhitzt auf 150 bis 230°. Man kann auch so verfahren, dass man das weichere Harz mit dem härteren in ungelöstem Zustande vermischt, dann zunächst die zur Lösung des ersteren nöthige Menge Leinöl zusetzt, die Lösung sich vollziehen lässt, dann das übrige Leinöl zugibt und erwärmt.

Zur Herstellung einer nicht nachklebenden Anstrichmasse werden nach J. C. Müller (D.R.P. Nr. 72 706) Firniss und Siccativ zunächst dadurch gereinigt, dass man dieselben in gut verschliessbaren Gefässen 24 Stunden lang mit etwa $^1/_{10}$ ihres Vol. Schwefeläther in Berührung lässt. Durch den Zusatz von Aether werden aus den Oelen die klebrigen Substanzen gefällt, so dass man für den weiteren Gebrauch die darüber stehende Flüssigkeit vom Niederschlag abgiessen kann. Benutzt man gekochtes Leinöl als Siccativ, so ist es zweckmässig, diese Operation in der Weise vorzunehmen, dass man die klebrigen Stoffe mittels Aethers abscheidet, die Flüssigkeit durch Abgiessen von dem Niederschlag trennt und den Aether aus derselben vor dem Kochen verdunsten lässt.

Zur Herstellung einer Druck- und Stempelfarbe wird nach Ch. M. Higgins (D. R. P. Nr. 71 912) Carbolsäure mit Ricinusöl gemischt und dieser Mischung eine Anilinfarbe zugesetzt, wobei die Carbolsäure, die selbst leicht löslich in Oelen oder Fetten ist, die Lösung der Farbstoffe in diesen Oelen bedeutend befördert, während andererseits die nicht flüchtigen Oele den hohen Flüchtigkeitsgrad der Carbolsäure ausgleichen und somit ein Eintrocknen der Druckfarbe verhindern. Für eine Druckfarbe zum Gebrauch bei Gummistempeln nimmt man z. B. etwa 4 Th. Ricinusöl und fügt zu diesen je 1 Th. Carbolsäure und Cassiaöl hinzu, mischt dieselben und löst dann darin 1 Th. von Methylviolett oder andere Farbmittel, je nach der gewünschten Farbe, auf. Die so erhaltene Mischung wird die meisten Anilinfarben kalt auflösen, so namentlich Methylviolett, Krystallgrün, Ponceau, Fuchsin, Nigrosin, Victoriablau und Victoriagrün; es ist nur etwas Umrühren oder Schütteln erforderlich. Soll die Lösung schneller vor sich gehen, so kann auch erhitzt werden. Für eine stärkere Lösung, wie sie z. B. für Druckfarben zu Typenschreibmaschinen nothwendig ist, nimmt man 4 Th. Ricinusöl, 2 Th. Cassiaöl, 2 Th. Carbolsäure und 2 bis 4 Th. Methylviolett oder eine andere Anilinfarbe, je nach der gewünschten Dichtig-

keit der Lösung. Sind sehr starke Lösungen erforderlich, so ist es am besten, zunächst die Carbolsäure mit dem Cassiaöl oder seinem Aequivalent zu mischen und dann die Anilinfarbe hinzuzufügen und darin zu lösen. Ist die Lösung vollkommen, so fügt man langsam Ricinusöl zu und rührt um. Das Ricinusöl verbindet und mischt sich vollkommen mit den übrigen Ingredienzen, während fast jedes andere nicht flüchtige Oel die Farbe niederschlagen würde.

Zur Herstellung eines Lösungsmittels für Schellack werden nach W. Read (D. R. P. Nr. 67 971) geeignete Mengen Benzin und Benzol zusammengemischt. Zu der Mischung wird ein geeigneter Procentsatz Methyl- oder Aethylalkohol gegeben, welcher sich mit den übrigen Bestandtheilen vereinigt. Das Ganze bildet ein wirksames Lösungsmittel für Schellack und ähnliche Harze, welch letztere bei alleiniger Anwendung von Aethyl- oder Methylalkohol nicht vollständig aufgelöst werden können.

Darstellung von Lackfarben. Nach G. Grün (D. R. P. Nr. 72 387) wurden bis heute Mineralfarben in der Weise mit organischen Farbstoffen geschönt oder hergestellt, dass man auf dem sog. Füllmittel, wie Gyps, Spath, Kalkspath, Blanc fixe, Kaolin, Thon, grüne Erde, Bolus, Ocker, Englisch Roth, Caput mortuum, Rebenschwarz oder Bleiweiss, Zinkweiss, Minium, Lithopone und viele andere in Verwendung stehen, aus den im Handel vorkommenden organischen wasserlöslichen Farbstoffen mittels Tannin, Alaun, Thonerdenatron, Bleizucker, Chlorbarium u. s. w. die schwerer löslichen Farbstofflacke niederschlug. Trotz der auf diese Weise erzielten brillanten Wirkungen vermochten solche Mineralfarben keine allgemeine Aufnahme zu erwerben, da die so gebildeten Farbstofflacke nicht ganz unlöslich waren, zum Theil bereits durch viel Wasser (wie jene aus den Ponceau, Croceïnen u. s. w. mit Alaun oder Chlorbarium hergestellten), immer aber durch Calciumhydroxyd zersetzt werden. Hierdurch sind solche Mineralfarben für die Zimmermalerei schwer verwerthbar, da die frische Kalkwand den Farblack zersetzt, der organische Anilinfarbstoff den Fussboden nicht entfernbar färbt (das sog. Beizen der Farben) und überdies, wenn beispielsweise Farbstoffe der Triphenylmethanreihe in Verwendung kamen, durch Bildung der Leukobase der Mineralfarbstoff auf der Wand binnen kurzem vollständig verblasst oder verschwindet. Grün will nun, an Stelle solcher Farblacke unlösliche organische Farbkörper direct aus den Bestandtheilen auf den mineralischen Füllmitteln niederschlagen, ein Vorgang, den sich die Baumwollfärberei und Zeugdruckerei in ähnlichem Sinne bereits zu Nutze machte, wobei sie jedoch nicht im Stande war, ohne grosse Mineralverluste zu arbeiten. Diese unlöslichen Farbkörper können in zwei Gruppen geschieden werden. 1) Unlösliche Verbindungen werden in Form der Metallsalze aromatischer Nitrosooxyverbindungen auf mineralischen Füllmitteln niedergeschlagen. 2) Unlösliche Verbindungen aus Diazosalzen und aromatischen Oxykörpern werden auf den mineralischen Füllmitteln niedergeschlagen.

Lösung von 0,8 Kilogrm. $\beta$-Naphtol unter beständigem Rühren und guter Eiskühlung einfliessen gelassen. Es wird einige Male gewaschen und dann gepresst. Der so gebildete tief bordeauxrothe Farbstoff überbietet an Vorzügen die besten Cochenillelacke. — Oder 1 Kilogrm. Paranitranilin wird diazotirt, hierauf werden 100 Kilogrm. Schwerspath unter Kühlung eingeschlemmt. Hierauf wird wie oben die alkalische Lösung von 1,8 Kilogrm. $\beta$-Naphtol eingerührt. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein feuriges Miniumroth dar. — Oder 1 Kilogrm. Fuchsin wird diazotirt und hierauf unter guter Kühlung mit essigsaurem Natron die freie Säure abgestumpft. Hierauf werden 100 Kilogrm. Minium eingeschlemmt und die alkalische Lösung von 1,8 Kilogrm. Naphtol eingegossen. Nach weiterer Behandlung wie oben wird ein äusserst feuriges Zinnoberroth erhalten. — Sollen Füllmittel in Verwendung kommen, die in Säuren löslich und durch Alkalien wieder fällbar sind, wie Zinkweiss, Bleiweiss, Kalkspath, Kreide, so werden z. B. 100 Kilogrm. Zinkoxyd in der nöthigen Menge Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung unter Kühlung die Lösung von Diazoanisol, hergestellt aus 2 Kilogrm. Anisidin, zugegossen. Hierauf wird unter guter Kühlung eine Lösung von 3,7 Kilogrm. 1,8 Dioxynaphtalin in 176 Kilogrm. concentrirter Natronlauge hinzugegossen, wodurch ein blaustichig rother Farbstoff in käsigen Flocken fällt, der gewaschen und getrocknet einen ausgezeichneten Oelfarbstoff für Buchdruckzwecke liefert. — Natürlich kann man, statt Zinkoxyd in Säuren zu lösen, direct Zinksulfat oder Chlorid verwenden. Ebenso lässt sich Bleizucker oder Chlorcalciumlauge verarbeiten, nur ist im ersteren Falle zu empfehlen, in essigsaurer Lösung zu diazotiren, da etwa gebildetes Bleisulfat oder Chlorid ein mit der Zeit stark nachgelbendes Produkt liefert. Bei Verarbeitung von Chlorcalciumlaugen muss das Phenol in der nöthigen Menge eines Alkalicarbonates gelöst werden. Einzelne Diazoverbindungen geben hierbei mit einigen Metallsalzen Niederschläge, die natürlich auf den Gang der Farbstoffbildung keinerlei Einfluss ausüben. Uebrigens kann man mit denselben Erfolgen das Füllmittel auch zuerst in die alkalische Phenollösung einschlemmen, welcher Vorgang sogar in einigen Fällen ein reineres Produkt liefert. — Sollen die sauren Diazoverbindungen neutralisirt werden, was in vielen Fällen räthlich ist, so kann man an Stelle des essigsauren Natrons auch Kalkspath, Kreide und andere wasserunlösliche Carbonate oder Oxyde verwenden, die in Säuren löslich sind, wobei ein Ueberschuss derselben gleich als Füllmittel zurückbleibt. Ebenso selbstverständlich ist es auch, dass man eine grosse Reihe von Mischtönen erzielt, wenn man zwei oder mehrere verschiedene Diazoverbindungen mischt und gemeinsam auf dem Füllmittel niederschlägt. Werden Diamine in Verwendung gezogen, so ist es gleichfalls möglich, blos eine Diazogruppe zu diazotiren und einfache Diazokörper niederzuschlagen, oder beide Amidogruppen zu diazotiren und die Tetrazoverbindung mit 2 Mol. verschiedener Oxykörper zu kuppeln, wodurch

gemischte Farbstoffe entstehen. — Es wird z. B. 1,8 Kilogrm. salzsaures Benzidin diazotirt, 100 Kilogrm. Blanc fixe eingeschlemmt, hierauf mit Kalkspath neutralisirt und mit 1,38 Kilogrm. frisch gefällter Salicylsäure unter guter Kühlung 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird die alkalische Lösung von 1,44 Kilogrm. *β*-Naphtol eingerührt und mit Dampf auf 50° erwärmt. Es bildet sich ein feurig rother Farbstoff, während Benzidin mit 2 Mol. *β*-Naphtol auf Blanc fixe gekuppelt ein dunkles Mauve gibt. Tief dunkelblaue und graugrüne Farbstoffe werden mittels der Dis- und Trisazoverbindung erhalten. Werden bei diesen Verbindungen billige Mineralschwärzen als Füllmittel verwendet, so erhält man sehr werthvolle, tief blauschwarze Mineralfarben, z. B. 1 Kilogrm. Amidoazobenzol wird diazotirt und in die Diazoverbindung 100 Kilogrm. eines Frankfurterschwarzes eingeschlemmt. Hierauf wird mit essigsaurem Natron neutralisirt und die Lösung von 0,8 Kilogrm. *α*-Napthylamin in Eisessig hinzugegossen. Nach 12stündigem Stehen wird neuerlich diazotirt und hierauf unter guter Kühlung und tüchtigem Rühren 0,8 Kilogrm. *β*-Naphtollösung eingegossen. Der erhaltene Farbstoff ist dunkel blauschwarz von grosser Tiefe und Ausgiebigkeit wie kein anderes Mineralschwarz. — Diese Mineralfarben sollen sich auszeichnen durch bedeutend grössere Lichtechtheit gegenüber den bisher bekannten Anilinfarblacken vornehmlich in der absoluten Kalkechtheit und völligen Unlöslichkeit, wodurch dieselben nicht beizend sind.

Flüssige Bronze. Nach J. Perl (D. R. P. Nr. 69 356) werden 10 Th. Pyroxylin in 90 Th. Acetessigester gelöst. Mit der Lösung werden 25 Th. Bronzepulver in einer Reibschale oder auf der Farbenreibemaschine gleichmässig verrieben. Anstatt des Acetessigesters kann man andere neutrale und wasserfreie, Pyroxylin lösende Stoffe wählen, z. B. Benzoësäure-, Oxalsäure-, Bernsteinsäuremethyl- oder -äthylester, Essigäther, Amylacetat, Kampher und Gemische derselben.

Wetter- und säurefeste Anstrichfarbe von C. F. Rasmussen (D. R. P. Nr. 72 586) besteht aus einer Mischung von venetianischem und dickem Terpentin, in Benzin oder einer anderen flüchtigen Flüssigkeit und Oelsäure aufgelöst, welcher Mischung bis zur passenden Consistenz Kieselguhr, Kaolin oder ähnliche gegen Säuren widerstandsfähige Stoffe, eventuell Magnesia, Kreide und metallische oder Erdfarbe zugesetzt werden. Eine zweckmässige Zusammensetzung der Anstrichfarbe als Grundfarbe für Eisen, Holz oder feuchte Wände besteht aus etwa 50 Th. dickem Terpentin, 5 Th. venetianischem Terpentin, 5 Th. Oelsäure und entweder 30 Th. Benzin oder 50 Th. Terpentinöl, zu welcher Mischung bis zur passenden Consistenz Kieselguhr, Kaolin oder analoge Stoffe und eventuell Magnesia zugesetzt wird. Für Deckfarbe ist das Mischungsverhältniss der festen Stoffe Kieselguhr, Kaolin, Magnesia, Kreide, Zinkweiss und Farbe zum Theil auf Grund der beabsichtigten Anwendung der Farbe veränderlich, wie auch einer oder mehrere der angegebenen Stoffe fortgelassen werden können.

r. Bucher (D. R. P. Nr. [illegible]) ein Gemenge von äusserst fein ver-
heiltem metallischen Zink und Calciumcarbonat unter Zusatz von poliren-
len Stoffen, wie geschlemmter Tripel, Colcothar, Holzkohle. Die an-
;eführten Substanzen werden scharf getrocknet, gesiebt und schliesslich
;ebeutelt. Die Pulvermasse wird dann mit einer alkoholischen Saponat-
ösung von 0,925 spec. Gew. gemischt. Zur Herstellung dieser Saponat-
ösung verwendet man 2 Th. eines Saponates, bereitet aus Olivenöl, Kali-
auge, Alkohol und Wasser, und 1 Th. eines Saponates, welches aus
)livenöl, Schweinefett, Bleioxyd, kohlensaurem Kali und Wasser herge-
stellt ist. Zu der Mischung beider Saponate wird so lange Benzol zuge-
setzt, als die Flüssigkeit klar bleibt. Die Pulvermasse wie die Flüssigkeit
verden getrennt aufbewahrt, da eine Vereinigung der Stoffe in einem ge-
schlossenen Gefäss wegen einer später auftretenden starken Reaction
nicht möglich ist. Kurz vor dem Gebrauch werden die Stoffe direct in
einer Schale mit dem Pinsel, der zum Anstrich später verwendet werden
soll, innig zusammengemischt. Das Verhältniss der Pulvermasse zu der
ilkoholischen Saponatlösung ist wie 1 : 2. Die Mischung lässt man an
einem kühlen Orte 10 bis 15 Minuten lang ruhig stehen, nach welcher
Zeit die Anstrichmasse ihre richtige Consistenz besitzt. Die zu behandeln-
len Eisengeräthe sind vorher von Fett und Unreinigkeiten sorgfältig zu
befreien. — Der Anstrich wird in der Weise aufgetragen, dass die Metall-
oberflächen nicht mehr durchschimmern. Die Substanz trocknet unter
der Hand und wird in wenigen Tagen unter dem Einfluss der atmosphä-
rischen Luft so fest, dass weder Schnee noch anhaltender heftiger
Regen im Stande sind, die Anstrichmasse von der Metalloberfläche ab-
zuwaschen. Sobald die mit der Paste bestrichenen Gegenstände in
Gebrauch genommen werden sollen, wird der Anstrich trocken abge-
bürstet. Politur und Glanz so behandelter Metallflächen werden selbst
nach Jahren nicht getrübt, sondern womöglich noch erhöht, da bei der
Entfernung der Paste die polirenden Stoffe in Wirkung treten. Eisen
und Stahl sollen so lange von Rost befreit bleiben, als ihre Oberflächen
mit der Anstrichmasse überdeckt sind, die Mischung soll sich daher vor-
zugsweise als Rostschutz zur Conservirung von Waffen aller Art, feinen
chirurgischen Instrumenten, ruhenden Maschinen und deren Reserve-
theilen, von auf Lager gehaltenen Handelsartikeln u. dgl. eignen. Sollen
Eisenconstructionen dauernd vor Rost geschützt werden, wie
dieses z. B. bei Brückenbauten, Tragschienen u. dgl. der Fall sein muss,
so wird das pulverisirte Gemenge unter Fortlassung des polirend wirken-
den Tripels statt mit der erwähnten Saponatslösung mit einer alkalischen
Glutinlösung zusammengemischt, die wie folgt hergestellt wird. Zu einer
kochenden wässrigen Glutinlösung wird nach und nach unter fortwähren-
dem Umschütteln eine heisse concentrirte Mischung von Natriumborat
und Kaliumcarbonat hinzugefügt und das Gemenge noch eine halbe Stunde
im schwachen Sieden erhalten. Man lässt hierauf die Flüssigkeit in gut
verschlossenem Gefäss 14 Tage an einem kühlen Orte stehen und filtrirt

oder einer Mischung von Pyroxylin mit Harz oder Harzen überzogen wird, ehe die gewöhnliche Lackschicht, welche den Glanz hervorbringen soll, aufgetragen wird. Eine solche Pyroxylinschicht erzielt man, indem man auf die Holzflächen eine oder mehrere Schichten eines Pyroxylin enthaltenden Lackes aufträgt, welcher nach dem Trocknen auf der Holzfläche eine äusserst dünne, harte und durchsichtige Haut von Pyroxylin zurücklässt, ohne dass die Holzfaser aufgequollen und ohne dass das Holz entfärbt oder gedunkelt worden ist. Auf diese Pyroxylinschicht werden alsdann eine oder mehrere Schichten von den bekannten Harzlacken aufgetragen.

Hygroskopische Anstrichmasse zum Trockenhalten von Versandgefässen von P. Aulich (D. R. P. Nr. 71 538), bestehen aus einer Mischung eines hygroskopischen Mittels (wie Chlorcalcium) zum Aufsaugen der im Versandgefäss enthaltenen Feuchtigkeit, mit einem zur Bindung dieses hygroskopischen Mittels dienenden indifferenten Pulver (Ziegelmehl, Bimssteinpulver u. dergl.) und einem Klebstoff (wie Leim, Wasserglas, Kautschuk), welcher die genannten Stoffe an bezw. in der Innenwand des Versandgefässes oder an bezw. in einer geeigneten Einlage festhält. Man kann bei der Anwendung dieses Anstriches entweder sämmtliche Innenwände des Versandgefässes oder aber nur die Unterseite des Deckels bestreichen, oder man kann endlich eine besondere Tafel, beispielsweise eine Pappscheibe, in das Versandgefäss hineinlegen, welche auf einer oder beiden Seiten mit jenem hygroskopischen Mittel bestrichen ist. Wird die Anstrichmasse nicht in eine besondere Einlage, sondern auf die Behälterwandung aufgetragen, so kann man sie des besseren Aussehens halber und auch, um eine directe Berührung dieser Masse mit den zu versendenden Waaren zu verhindern, noch mit einer besonderen porösen Decke überziehen.

Heller Dachpappenanstrich. H. Gentzen (D. R. P. Nr. 70 852) verwendet Harz, fettes Oel, Steinkohlentheeröle und ein Gemisch von Schwefelverbindungen des Baryums und des Zinks, welches bei Herstellung von Blanc fixe u. dgl. als Nebenprodukt gewonnen oder aus Schwerspath durch Glühen mit Kohle und darauffolgende Zersetzung des Schwefelbaryums in kleinem Ueberschuss durch Glühen mit schwefelsaurem Zink in Retorten oder Flammöfen erhalten wird. Dieses wesentlich aus Schwefelbaryum und Schwerspath bestehende Produkt enthält etwa 12 bis 16 Proc. Schwefelzink; es wird fein gemahlen in das noch heisse Gemenge von Oel und Steinkohlentheerölen, worin das Harz gelöst ist, eingetragen und heiss die damit zu schützenden Dächer u. s. w. gestrichen. Behufs Aufbewahrung wird die erkaltete Masse in kleine Stücke zerschlagen oder grob gemahlen. Der Anstrich läuft im Sommer nicht herab und wird im Winter nicht spröde und rissig, die mit diesem Anstrich versehenen Dächer halten die darunter liegenden Räume kühl und tragen damit zur höheren Sicherheit vieler gefahrvoller Betriebe bei.

Caseïnleim. Um nach E. Rauppach und L. Berger (D. R. P. Nr. 66 202) mit dem durch Vermischen von reinem Caseïn mit Ammoniak

Zum Schneiden von vulcanisirten Kautschukplatten werden die Platten nach G. L. Hille (D. R. P. Nr. 65745) leicht erwärmt durch erwärmte Messer verarbeitet. Die Messer treten zwecks Erwärmung entweder durch Oeffnungen einer Dampfkammer hindurch oder stehen mit einer Dampfkammer in Verbindung.

Gummiren von Schläuchen. O. Franke (D.R.P. Nr. 71220) bringt in den fertig gewebten Schlauch mittels einer einseitig offenen Hülse rohen unvulcanisirten Gummi in Form eines Schlauches, so dass nach Entleerung der Hülse der weiche Gummischlauch seiner ganzen Länge nach in dem Gewebeschlauch liegt. Man kann denselben dann aufblähen und durch einmalige Vulcanisation mit dem Gewebeschlauch verbinden.

Zur Herstellung von buntfarbigen Gummitafeln werden nach J. Burbridge (D. R. P. Nr. 69007) Gummilagen oder Gummiblätter von verschiedenen Farben zu einem Stapel aufgeschichtet. Derselbe wird durch Druck zu einem Block vereinigt, von welchem Streifen abgeschnitten werden. Letztere werden spiralförmig zusammengedreht und dem Druck und der Hitze ausgesetzt. Hierauf werden diese Streifen an ihren Enden zu Ringen und diese Ringe dann unter Aneinanderreihung durch Druck zu einem Hohlcylinder vereinigt. Zuletzt werden von diesem Hohlcylinder plattenartige Streifen oder Bänder abgeschnitten, welche zu Gebrauchsgegenständen aller Art verarbeitet und vulcanisirt werden. Das Vulcanisiren kann auch nach Zusammenstellung der Ringe zu einem Hohlcylinder oder schon nach Bildung der Ringe selbst vorgenommen werden.

Guttaperchablumen. Nach Horn & Frank (D. R. P. Nr. 69085) wird von dem Naturstück oder einem Theil desselben in flachem Zustande ein Gypsabdruck genommen, der als Form für einen Abdruck aus Guttaperchamasse dient, worauf diesem Abdruck durch Biegen die der Natur entsprechende Lage gegeben und das so gewonnene Modell für eine zweite Gypsform benutzt wird, worin die ebenfalls aus Guttaperchamasse herzustellenden Gebrauchstheile abgeformt werden.

Umflochtene Gummischläuche von Ch. F. Simon (D. R. P. Nr. 68681). In Verbindung mit der inneren Gummilage wird noch eine äussere Gummischicht auf das Geflecht ohne Anwendung eines Dornes dadurch aufgebracht, dass der Schlauch nach seiner Umflechtung mit Druckluft gefüllt durch den Gummiapparat geführt wird, so dass das Gummi zwischen die von einander getriebenen Geflechtfäden eindringt. Beim nachfolgenden Vulcanisiren wird behufs inniger Verbindung des erstarrenden Gummis mit den Geflechtfäden bezw. der inneren Gummilage durch Erhitzung der eingeschlossenen Luft der Schlauch nochmals geweitet.

Schädliche Bestandtheile der Gummispielsachen. A. Bulowsky [1]) fand in Gummispielsachen bis 58,7 Proc. Zinkoxyd, in einem Stück 14,5 Proc. Bleisulfat, in den rothen bis 26,7 Proc. Gold-

1) Archiv f. Hygiene 15 S. 125.

dukte und es ist sicher, dass nicht zum kleinsten diesem Verfahren der grosse Aufschwung, den die Fabrikation der wasserdichten Stoffe in den letzten 20 Jahren erfuhr, zuzuschreiben ist. Es wird in dieser Industrie gegenwärtig so gut wie ausschliesslich Parakautschuk angewandt. Der rohe Kautschuk wird zunächst einem Reinigungsprocess unterworfen, indem er in einer besonderen Maschine in etwa 1 Centim. dicke Scheiben zerschnitten wird. Diese werden sodann in einem eisernen Gefäss während 2 bis 3 Stunden mit Dampf gekocht, gewaschen und schliesslich in einer Maschine mit zwei kreuzweise geriffelten Walzen, auf die fortwährend kaltes Wasser fliesst, zu mässig dünnen Bändern ausgerollt. Dieselben sind in Folge ihres hohen Wassergehaltes, der durchschnittlich 18 Proc. beträgt, von fast weisser Farbe. Sie werden sodann in Trockenräumen aufgehängt und bei etwa 70° getrocknet. Werden die Stücke kalt, mit Schwefelchlorür, vulcanisirt, so ist jede an und für sich zulässige Kautschukmischung anwendbar. Doch werden in diesem Falle mit Vorliebe die aus Oel mittels Schwefelchlorür dargestellten Surrogate verwendet. Schwefel, Schwefelmetalle oder Thiosulfate werden diesen Mischungen natürlich nie zugesetzt, da dieselben nur schaden können. Andererseits wird für Kautschukmischungen, die in der Folge bei höherer Temperatur vulcanisirt werden sollen, fast ausschliesslich das durch Erhitzen von Ricinusöl mit Schwefel erhaltene Surrogat verwandt und diesen Mischungen wird stets auch noch die zur Vulcanisirung erforderliche Menge Schwefel zugefügt, häufig auch noch Schwefelüberträger, wie Antimonsulfid oder Bleithiosulfat. Die Kautschukmasse wird in 3 bis 4, unter Umständen auch 5 dünnen Schichten auf die Stoffe aufgetragen und ist es oft zweckmässig, aber durchaus nicht absolut nothwendig, für die verschiedenen Schichten verschiedene Mischungen anzuwenden. Folgende Mischungen werden beispielsweise in englischen Fabriken für die Fabrikation von Mittelwaare vielfach angewandt:

a) Für kalte Vulcanisirung.

1. 25 Kilogrm. Para-Kautschuk
10 „ Surrogat

2. 20 Kilogrm. Para-Kautschuk
40 „ Surrogat
10 „ Bleioxyd
1 „ Calciumcarbonat

3. 15 Kilogrm. Para-Kautschuk
15 „ Surrogat.

b) Für heisse Vulcanisirung.

1. Wie oben

2. 20 Kilogrm. Para-Kautschuk
15 „ regenerirter Kautschuk
20 „ Surrogat
10 „ Bleioxyd
2 „ Schwefel.

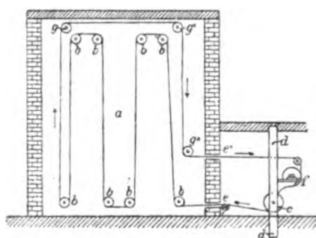
Mischungen dieser Art liessen sich in fast endloser Zahl angeben, durch Aenderung der Verhältnisse oder Hinzufügung anderer Bestandtheile, wie etwa Zinkoxyd oder Bleiweiss an Stelle von Bleiglätte in den Mischungen für kalte Vulcanisation, oder Bleithiosulfat oder Schwefelantimon in den Mischungen für heisse Vulcanisation. Endlich werden

letzte Auftrag wieder mit einer höherwerthigen Mischung, um eine gefällige Oberfläche zu erhalten. Für gedoppelte Waare werden nur zwei verschiedene Mischungen angewandt, da eine Deckschicht hier überflüssig ist. Haben die Stoffe die erforderliche Anzahl von Auftragungen erhalten, so wird zur Vulcanisirung geschritten. — Vielfach werden indess auch wasserdichte Stoffe hergestellt, bei welchen die aufgetragene Kautschukschicht auf der Rückseite nicht sichtbar ist, sondern welche aus zwei Stoffen bestehen, die mittels ihrer Rückseiten durch eine dazwischen befindliche Kautschukschicht zusammengekittet sind. Diese gedoppelten Stoffe werden auf die Art hergestellt, dass die zu vereinigenden Stoffe erst jeder für sich in der beschriebenen Weise ihre Kautschukschicht erhalten und zwar erhält meist jeder der beiden Stoffe drei Auftragungen, von denen die erste entweder aus reinem oder nur mässig versetztem Kautschuk besteht, alle folgenden Auftragungen werden mit einer mehr oder weniger stark versetzten Kautschukmischung gemacht. Die so vorbereiteten Stücke werden dann im unvulcanisirten Zustande, also so lange die Kautschukflächen noch ihre volle Klebrigkeit besitzen, durch einen Kalander geführt, wobei die auf einander liegenden Kautschukflächen sich mit einander vereinigen und so gleichzeitig die beiden Stoffe fest mit einander vereinigen. Nach dem Doppeln werden die Stücke vulcanisirt. Das Vulcanisiren der Kautschukstoffe is unstreitig die schwierigste aller in dieser Industrie vorkommenden Operationen. Bezüglich der heissen Vulcanisirung mit Schwefel allein oder in Gegenwart gewisser Sulfide besteht kein Zweifel, dass dieselbe auf einem Eintritt von Schwefel in das Molekül des Kautschuks beruht. Aber über die zu verwendende Menge Schwefel, die Vulcanisirungstemperatur und die vom Kauschuk gebundene Schwefelmenge gehen die Ansichten weit auseinander. Bezüglich der beiden ersteren Punkte steht nur soviel fest, dass zur Vulcanisation stets ein Ueberschuss von Schwefel anzuwenden ist, und zwar ein grösserer Ueberschuss, wenn mit Schwefel allein, als wenn in Gegenwart von Metallsulfiden, besonders Antimonsulfid vulcanisirt wird. Ebenso ist bekannt, dass je höher die Vulcanisirungstemperatur ist, desto kleiner der Ueberschuss an Schwefel sein kann. Um von einem Ueberschuss zu sprechen muss natürlich die von dem Kautschuk aufgenommene Schwefelmenge bekannt sein. Gerade über diesen Punkt aber gehen die Ansichten sehr weit auseinander, und während von der einen Seite behauptet wird, dass der Kautschuk nicht mehr als 1 Proc. Schwefel zu binden vermag, geben andere Quellen eine Schwefelbindung von 2 bis 6 Proc. an. Eine Erklärung für diese widersprechenden Angaben dürfte in der Thatsache zu finden sein, dass die Schwefelaufnahme des Kautschuks in hohem Grade von der Temperatur und der Dauer der Vulcanisirung abhängig ist. Wir wissen ja, dass Kautschuk unter gewissen Umständen beinahe 25 Proc. Schwefel chemisch zu binden vermag (Ebonit, Hartgummi).

Ferner ist durchaus noch nicht der Beweis erbracht worden, dass technisch vulcanisirter Kautschuk, der von 1 bis 6 Proc. gebundenen Schwefel enthalten kann, in eine oder mehrere homogene Schwefelverbindungen hierbei verwandelt wird oder verwandelt zu werden braucht, um den technischen Ansprüchen, die ja für verschiedene Kautschukartikel sehr verschieden sind, zu genügen. Eine Vulcanisirung, die für wasserdichte Stoffe vorzüglich ist, würde beispielsweise für Dampfschläuche oder Packungen ganz ungenügend sein. Da der Vulcanisationsgrad wesentlich von der Temperatur abhängig ist, und diese wieder für denselben Vulcanisationsgrad im umgekehrten Verhältniss zum angewandten sog. Schwefelüberschuss steht, so ist leicht verständlich, dass auch die Angaben über die beste Vulcanisirungstemperatur schwanken. Wir finden Temperaturen von 110 bis 160° empfohlen. Ganz entschieden ist eine Temperatur von 110° praktisch unmöglich, da dieselbe noch unter dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt, und es ist mit Sicherheit festgestellt, dass zur Vulcanisirung geschmolzener Schwefel, also eine Temperatur von mindestens 112° erforderlich ist. In der That gelingt es, bei dieser Temperatur Kautschuk zu vulcanisiren, doch ist eine 6- bis 8stündige Einwirkung erforderlich. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Vulcanisirungsdauer erheblich abgekürzt und beträgt dieselbe bei 130° und bei Anwendung von 6 Proc. Schwefel etwa 2 Stunden. Die Vulcanisirungstemperatur dürfte daher am besten zwischen 125 bis 135° fixirt werden. — Die zu vulcanisirenden Stücke werden nun in dicht verschliessbaren gemauerten Kammern während eines bestimmten Zeitraumes der Vulcanisirungstemperatur ausgesetzt. Wird bei Temperaturen von nicht über 120° gearbeitet, so ist eine etwa 7stündige Einwirkung erforderlich, bei 130 bis 135° findet vollkommene Vulcanisation binnen 2 Stunden statt. Die für die Vulcanisation zu wählende Temperatur bez. Vulcanisirungsdauer hängt ganz wesentlich von der für die Operation benutzten Einrichtung ab. Noch vielfach ist das alte Verfahren im Gebrauch, bei welchem die Stücke auf an beiden Enden offene Blechcylinder, von etwa 1 Meter Durchmesser, gewickelt werden; diese Blechcylinder werden dann in die Vulcanisirkammer entweder aufrecht eingestellt oder in Lagern aufgehängt. Bei dieser Einrichtung dauert es natürlich eine geraume Zeit, bis die Temperatur durch die ganze Schicht des auf die Cylinder gewickelten Stoffes hindurch gleichförmig die des Vulcanisirraumes geworden ist. Wird daher rasch, also bei hoher Temperatur vulcanisirt, so werden die äusseren Schichten des Stoffes bereits gar sein, ehe die Reaction im Innern begonnen hat, oder die äusseren Schichten werden übervulcanisirt (hart und spröde) sein, wenn die inneren Schichten eben erst gar sind. Es ist deshalb nöthig, mit dieser Einrichtung bei niedrigen Temperaturen und mit langer Vulcanisirungsdauer zu arbeiten. Selbst dann aber sind Unterschiede zwischen dem Vulcanisirungsgrad der äusseren und inneren Schichten unvermeidlich. Das Verfahren ist deshalb im höchsten Grade unzuverlässig. Es ist aber auch sehr umständlich und ferner kostspielig, da viel Arbeit damit verknüpft ist und

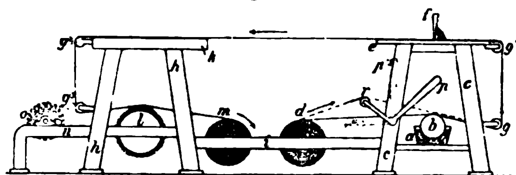
durch das Einsetzen und Herausnehmen der Stücke in die Kammer grosse Wärmeverluste entstehen, da diese Arbeiten nicht vorgenommen werden können, so lange die Kammern heiss sind. Besser ist jedenfalls das Verfahren, die Stücke in der Kammer offen aufzuhängen. Es wird eine egaler vulcanisirte Waare erzielt und die Vulcanisirung kann ferner bei höherer Temperatur, also in kürzerer Zeit bewirkt werden. Doch haften auch diesem Verfahren in Bezug auf das Ein- und Ausbringen der Waare noch grosse Uebelstände an. Warrington's continuirlicher Vulcanisirofen muss daher als ein grosser Fortschritt bezeichnet werden. Dieser Ofen, der gegenwärtig in England viel in Anwendung ist, besteht aus einer rechteckigen gemauerten Kammer *a* (Fig. 159) von etwa 3 Meter Weite und 5 Meter Tiefe, in welcher in passenden Abständen auf dem Boden und an der Decke die Walzen *b* angebracht sind. Diese Walzen werden mittels Zahngetriebe bewegt. Der zu vulcanisirende Stoff wird auf eine Walze aufgebäumt und diese in die Lager *c* des Gestelles *d* ausserhalb der Kammer eingesetzt. Mittels einer Kette wird der Stoff durch den Schlitz *e* in die Kammer eingeführt, indem das andere durch den Schlitz $e^1$ austretende Ende der Kette durch Ingangsetzen der Walze *f* angezogen wird. Diese Walze wird mittels eines Frictionsvorgeleges angetrieben. Die Kammer wird mittels Dampf geheizt. Der Stoff bewegt sich langsam in Zickzackform über die Walzen *b*, verlässt die Kammer über die Walzen *g*, $g^1$ und $g^2$ durch den Schlitz $e^1$. Sobald der Stoff an der Walze *f* anlangt, wird die Kette abgenommen und der Stoff wickelt sich nun auf die Walze auf. Die vom Eintritt des Stoffes in die Kammer bis zu dessen Wiederaustritt verstreichende Zeit beträgt 2 bis 3 Stunden und kann übrigens genau geregelt werden, so dass der Durchzug durch die Kammer genau den Vulcanisationsbedingungen (Procentzusatz an Schwefel und Temperatur) angepasst werden kann und die Stoffe beim Verlassen der Kammer fertig vulcanisirt sind. Während der Arbeit wird natürlich die Kette nicht mehr für die folgenden Stücke benutzt, sondern es wird ein Stück Stoff an das andere befestigt. An das Ende des letzten in der Tagesarbeit durchgehenden Stoffes wird wieder die Kette angehängt und damit der Ofen wieder zu sofortiger Arbeitsaufnahme am nächsten Tage vorbereitet. Die Temperatur des Ofens wird natürlich durch an verschiedenen Stellen eingesetzte Thermometer genau controlirt. In ausserordentlich ausgedehntem Maasse wird die Parkes'sche Schwefelchlorürvulcanisirung für die wasserdichten Stoffe angewandt. In der That ist diese Methode für diesen Zweck geeignet, da dieselbe bekanntlich nur für die Vulcanisirung dünner Kautschukartikel brauchbar ist. Ueber die Art und Weise der Anwendung des Schwefelchlorürs finden sich nur sehr unzu-

Fig. 159.



verlässige Mittheilungen in der Literatur, geradezu schauderhaft ist die in Dammer's Handbuch der organischen Chemie gerathene Angabe, dass eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür zum Vulcanisiren von Kautschukwaaren dient. Eine Zeit lang wurde mit Schwefelchlorürdämpfen vulcanisirt, es kann aber kein Zweifel obwalten, dass die ursprünglich von Parkes angegebene Methode, nach welcher eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff verwendet wird, bei Weitem die günstigsten Resultate gibt. In der Praxis werden Verdünnungen angewandt zwischen 1 : 200 und 6 : 200. Zu berücksichtigen ist die Zeitdauer der Immersion des zu vulcanisirenden Artikels in die Vulcanisirlösung. Gewöhnlich wird eine Immersionsdauer bis zu 1 Minute und darüber angegeben. Dies ist viel zu lange, wenigstens soweit die Immersion wasserdichter Stoffe in Betracht kommt. In der That sind dieselben nur während eines unmessbar kleinen Zeitabschnittes mit der Vulcanisirlösung in Berührung. Hierbei benetzen sie sich mit der Lösung, das Lösungsmittel dringt in den Kautschuk ein, verdunstet in wenigen Secunden, eine ausserordentlich geringe Menge Chlorür in dem Kautschuk zurücklassend, und diese zurückgelassene Menge Chlorür wird sodann von dem Kautschuk gebunden unter Vulcanisation desselben. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient eine Maschine (Fig. 160), deren wesentlichster Theil aus dem Bleitrog a besteht, in welchem die Hartholz- oder Schieferwalze b zwischen Spitzenlagern leicht beweglich ist. Dieser Trog ist in dem Gestell c angeordnet, parallel zu der hinter demselben liegenden Walze d, auf welche der zu vulcanisirende Stoff aufgewickelt ist. Das eiserne Gestell c trägt die Tischplatte e, auf welcher sich die Rackel f befindet, deren Schneide mit Sammt überzogen ist und die mittels Schrauben in senkrechter Richtung verstellbar ist. Ein zweites Gestell h, das mit dem ersten durch den eisernen Rahmen i verbunden ist, trägt eine hohle eiserne Tischplatte k, die durch Dampf heizbar ist. Unter dieser Tischplatte ist die Bürstenwalze l angeordnet. Die Walze m dient zum Aufwickeln des Stoffes und wird direct von der Transmission aus angetrieben. Die Bürstenwalze l besitzt einen eigenen doppelten Antrieb, so dass ihre Drehungsrichtung nach Erforderniss umkehrbar ist. An das Gestell h ist das kleinere Gestell n angeschlossen, an demselben sind die Lager o angebracht, welche zur Aufnahme einer Aufbäumwalze bestimmt sind, welche unabhängig von der übrigen Maschine angetrieben werden kann. Beim Arbeiten mit dieser Maschine wird die den Stoff enthaltende Walze direct von der Auftragmaschine abgenommen und in die Lager d so eingesetzt, dass beim Abwickeln die Stoffseite nach oben, also die

Fig. 160.



Kautschukseite nach unten kommt. Der auch auf der Auftragmaschine nöthige und von dieser her noch an dem auf der Walze *d* befindlichen Stoff befestigte baumwollene Vorläufer wird nun von der Walze mit der Hand über die auf ihrem höchsten Punkt gestellte Leitrolle *r* des Hebels *p*, von da, wie aus der Figur ersichtlich, nach den Leitrollen *g*, $g^1$ über den Tisch *e* gezogen, unter der gehobenen Rackel *f* hindurchgeschoben, nach dem Tisch *k* und über die Leitrollen $g^2$, $g^3$ und Bürste *l* hinweg nach der Walze *m* geführt, um diese gewickelt und das an der Walze *m* befindliche Antriebsvorgelege eingerückt, worauf der Vorläufer automatisch von der Walze *d* abgewickelt wird. Der Stoff wird während der Abwickelung mittels eines an der Walze *d* angebrachten Schleifrades straff gespannt erhalten. Inzwischen ist der Trog *a* mit einer Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff gefüllt worden und sobald nun der Anfang des zu vulcanisirenden Stoffes über der Walze *b* angelangt ist, wird Hebel *p* um 90° nach links gedreht. Hierdurch wird der vorher in geringem Abstand über die Walze *b* hinweggehende Stoff nunmehr auf derselben straff gespannt und setzt dieselbe beim Weitergehen in Rotation. In Folge dessen überträgt die mit ihrer unteren Hälfte in die Schwefelchlorürlösung tauchende Walze *b* eine äusserst dünne und gleichmässige Schicht dieser Lösung auf die Kautschukfläche des Stoffes, gleichzeitig wird die Rackel *f* niedergedreht, bis sie eben den darunter hindurchgleitenden Stoff berührt, und es wird nun rasch vor dieselbe auf den Stoff eine Quantität feinst gepulverter Weizenstärke, Kartoffelstärke, Schiefermehl, Kaolin oder irgend ein anderes feinpulveriges Material geschüttet. Dasselbe wird durch die Rackel gelinde gegen die durch den Schwefelkohlenstoff des Troges *a* sehr klebrig gewordene Kautschukfläche des Stoffes gedrückt und haftet auf derselben fest. Bei der Passage über den heissen Tisch *k* verdunstet die geringe Menge in dem Stoff befindlichen Schwefelkohlenstoffs und findet die Vulcanisation des Kautschuks statt, womit auch gleichzeitig die in dessen Oberfläche eingebetteten Körner des pulverförmigen Materials befestigt werden. Beim Anlangen des Anfangs des so behandelten Stoffes vor der Bürstenwalze *l* wird diese in entgegengesetztem Sinne zur Richtung des Stoffes in Bewegung gesetzt, der Ueberschuss des pulvrigen Materials wird durch die Bürste entfernt und der Stoff auf *m* aufgewickelt. Durch die Anwendung dieser Pulver erhält der Stoff ein sehr angenehmes sammtartiges Gefühl und ein sehr schönes Aussehen, besonders bei Anwendung von Kartoffelstärke. In letzterem Falle wird häufig der Stoff nochmals durch die Maschine geführt, jedoch ohne dass an der Rackel nochmals Stärke vorgeschüttet wird. Durch diese Behandlung wird die Stärke auf dem Stoff fast unsichtbar, aber das feine Gefühl bleibt erhalten. Ist der Stoff nach seiner letzten Behandlung wieder auf der Walze *m* angelangt und aufgewickelt, so wird das an derselben befindliche Vorgelege ausgerückt, das Ende des Stoffes über die Bürste nach einer in die Lage *o* eingesetzten Walze genommen, diese in Gang gesetzt, die Drehungsrichtung der Bürste umgekehrt und der Stoff aufgewickelt. Der wasserdichte Stoff ist damit fertiggestellt. Er wird übrigens

gegenwärtig meist noch durch Verhängen in heissen Kammern, durch die continuirlich ein Strom erhitzter Luft (100°) getrieben wird, von dem ihm anhaftenden unangenehmen Geruche befreit. In grösseren Betrieben sind diese Kammern für 6stündige ununterbrochene Passage eingerichtet. — Sollen gedoppelte Stoffe nach diesem Verfahren vulcanisirt werden, so ist obige Maschine nicht verwendbar, da bei dieser Art wasserdichter Stoffe der Kautschuküberzug beiderseitig von Stoff bedeckt ist. Solche Stoffe lassen sich nach diesem Verfahren nur vulcanisiren, wenn die Vulcanisirung gleichzeitig mit der Operation des Doppelns geschieht. — Die hergestellten Kautschukflächen besitzen stets eine mehr oder weniger indifferente Farbe, die gewöhnlich zwischen braun und grau liegt, je nach dem dem Kautschuksatze zugesetzten Farbstoffe. Soweit die gedoppelten Stoffe in Betracht kommen, ist die Farbe des dazwischen liegenden Kautschuks natürlich unerheblich. Gedoppelte Stoffe besitzen aber, besonders wenn sie aus dünnern Stoffen hergestellt wurden, eine unangenehme Steifheit, in Folge dessen daraus hergestellte Mäntel den berüchtigten steifen Faltenwurf besitzen. Für Damenmäntel bestimmte Stoffe werden deshalb jetzt überhaupt nicht mehr gedoppelt, sondern lediglich mit einseitiger Kautschukfläche versehen. In diesem Falle liegt der Gedanke sehr nahe, die unschöne Farbe der Kautschukseite durch dem Wechsel der Mode folgende Ornamentirungen zu beleben.

Kautschuksurrogate untersuchte R. Henriques[1]). Weisse Faktis bilden schwach gelb gefärbte, krümlige, elastisch-feste Massen von neutraler Reaction und ölartigem Geruch. Wasser löst nichts, Säuren und Alkalien ebenfalls nur geringe Antheile. Charakteristisch für sie ist der hohe Chlorgehalt, der fast so bedeutend ist, wie ihr Gehalt an Schwefel. Da weder durch Kochen mit Wasser, noch mit Säuren dieses Chlor abgespalten wird, so muss er in organischer Bindung sein. Wenn also diese Faktis durch Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Oele gewonnen werden, so war der erstere mit beiden Bestandtheilen, Schwefel sowohl wie Chlor, in das Molekül des Oels hineingegangen: s. Tabelle S. 1113.

Der Schwefel der Faktis liess sich durch directes Verschmelzen mit Soda und Salpeter ebensowenig richtig bestimmen, wie das in den Kautschuken möglich war. Zersetzen des Surrogats mit conc. Salpetersäure und darauf folgender Schmelzprocess lieferte übereinstimmende Resultate. Um dieselben auch für die Chlorbestimmung verwerthbar zu machen, wurde der Salpetersäure salpetersaures Silber in fester Form beigefügt, wodurch jeder Verlust von Salzsäure beim Abrauchen der Säure vermieden wurde. Nach Beendigung des Schmelzens wurde dann in Wasser gelöst, von den unlöslichen Silberverbindungen (meist metallischem Silber) abfiltrirt, auf ein bestimmtes Volum gebracht und in abgemessenen Theilen der Schwefel als $BaSO_4$, das Chlor durch Titriren mit Silber- und Rhodanlösungen bestimmt. Die Thatsache, dass wesentliche Mengen

1) Chemztg. 1893 S. 635, 707 u. 1266.

| | Handelsmuster | | | | | Leinölsurrogate | | Rübölsurrogate | | Mohnölsurrogat aus oxydirtem Oel | Leinöl-, Rübölsurrogat aus oxydirtem Oel | Ricinusölsurrogate | | Surrog. a. lösl. Ricinusöl (oxydirt. Cottonöl) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Weisse Faktis | | | Braune Faktis | | | | | | | | | | |
| | A | B | C | A | B | aus frischem Oel | aus oxydirtem Oel | aus frischem Oel | aus oxydirtem Oel | | | mit Minimum $S_2Cl_2$ | mit Maximum $S_2Cl_2$ | |
| Schwefel im Surrogat | 6,4 | 6,17 | 8,25 | 15,48 | 17,71 | 9,34 | 4,78 | 8,28 | 6,59 | 7,68 | . . | 4,82 | 10,6 | 6,23 |
| Chlor „ „ | 5,0 | 5,86 | 8,88 | 0,7 | 0,36 | 8,84 | 4,85 | 7,62 | 5,95 | 7,44 | . . | 6,70 | 8,95 | 5,36 |
| Wasser „ „ | 0,85 | 1,0 | . . | . . | . . | 3,02 | 0,85 | . . | . . | . . | . . | . . | . . | . . |
| Asche „ „ | 0,8 | 5,51 | . . | . . | . . | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Fettsäuregehalt | 90,45 | 73,58 | . . | . . | . . | 79,6 | 81,67 | 86,89 | 87,95 | 74,90 | . . | 85,35 | . . | . . |
| Schwefel in Fettsäuren | 6,12 | 6,45 | 8,15 | 14,14 | 15,20 | 9,88 | 4,06 | 8,34 | 6,54 | 8,32 | . . | 5,32 | . . | 6,44 |
| Chlor „ „ | 0,83 | 0,43 | . . | — | — | wenig | 0,60 | wenig | wenig | . . | . . | 0,26 | wenig | wenig |
| Jodzahl des Surrogats | 30,9 | 31,0 | 32,6 | 42,0 | 42,0 | 56,3 | 52,6 | 32,5 | 26,9 | 33,6 | 42,8 | 35,2 | 21,9 | 30,3 |
| „ der Fettsäuren | 91,3 | 91,2 | 102,3 | 129,0 | 125,6 | 160,3 | {141,2 121,0} | 101,5 | 102,8 | 133,3 | 129,2 | {136,2 147,4 152,1} | 143,5 | 91,5 |
| Acetylzahl | . . | . . | . . | . . | . . | 21 | 19,6 | 31 | . . | . . | . . | . . | 105,6 | 51,3 |

Chlor in den Surrogaten enthalten sind, lässt auch die Beobachtung begreiflich erscheinen, dass diese geschwefelten Oele, nach dem Hübl'schen Verfahren mit Jod behandelt, nur wenig Halogen absorbiren, da nicht nur der Schwefel, sondern auch das Chlor einen Theil der freien Valenzen im Oele bereits gesättigt haben konnte. Die Absorption der nach Hübl mit Quecksilber-Jodlösung behandelten Surrogate war nach zweistündigem Stehen nur sehr gering. An diesem niedrigen Jodverbrauch aber trugen nicht so sehr die chemischen, als die physikalischen Eigenschaften der Kautschuksurrogate Schuld, die sich in Chloroform nur sehr wenig lösen und deshalb der Einwirkung der Jodlösung wenig zugänglich sind. Erst nachdem unter öfterem Schütteln der Faktis 12 Stunden hindurch mit der Hübl'schen Lösung in Berührung war, wurde das Maximum der Absorption erreicht, und die so erhaltene Jodzahl vergrösserte sich bei weiterem 12stündigen Stehen nicht. Versetzt man irgend ein fettes Oel mit der genügenden Menge Chlorschwefel, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten anstandslos. Nach wenigen Augenblicken aber beginnt unter lebhafter Wärmeentwicklung eine kräftige Reaction, die Flüssigkeit wallt auf, stösst Dämpfe von Chlorschwefel, gemengt mit sehr wenig Salzsäure und Schwefligsäure, aus, und nach wenigen Augenblicken ge-

stische Differenzen auf, dass hier eine Uebereinstimmung zweier Pro-
ıkte beweiskräftig für die Identität wird. Dies Muster C entstammte
ıer norddeutschen Fabrik, und mit diesem ganz übereinstimmende
rodukte finden sich im Handel vielfach vor. Es ist denn auch bestätigt
orden, dass die deutschen „weissen Faktis" zumeist aus Rüböl gewonnen
erden. Unter den Bezeichnungen „lösliches Ricinusöl", „oxydirtes
ıstoröl" und ähnlichen kommt, hauptsächlich von England aus, ein Oel
den Handel, das als Schmieröl Verwendung findet, und nichts anderes
t, als oxydirtes (mit Luft geblasenes) Cottonöl. Auch dieses Oel ver-
nigt sich schon mit $^1/_5$ seines Gewichts an Chlorschwefel zu einem
sten Surrogat, während unoxydirtes Cottonöl erst mit fast der Hälfte
ines Gewichts an $S_2Cl_2$ erstarrt. Der aus diesem „löslichen Ricinusöl"
ewonnene Faktis nun hat sich — mit Ausnahme der etwas dunkleren
arbe — in allen Einzelheiten als identisch mit den beiden Handels-
ıustern erwiesen. Zur Entscheidung der sehr interessanten Frage, wie
enn nun Schwefel und Chlor in dem Oelmolecül gelagert sind, reichen
ie bisher ermittelten Thatsachen bei weitem nicht aus. Die „braunen
aktis" kommen theils in Form dunkelbrauner, ziemlich klebriger Stücke,
ıeils gemahlen in den Handel. Die in der Tabelle angeführten Analysen
weier Handelssorten ergaben einen weit höheren Schwefelgehalt als bei
en bisher betrachteten Produkten, wogegen Chlor nur in ganz unbe-
eutender Menge gefunden wurde. Offenbar sind diese Produkte, deren
reis ein niederer ist, als der der weissen Faktis, nicht durch Einwirkung
on Chlorschwefel auf Oele, sondern durch Kochen derselben mit viel
chwefel erhalten worden. Beim Verseifen (auch die braunen Faktis
ösen sich vollkommen in alkoholischem Natron) und darauffolgender
usfällung der geschwefelten Fettsäuren entweicht Schwefelwasserstoff
ı wahrnehmbaren Mengen, es ist indessen der Schwefelgehalt der freien
'ettsäuren nur um wenige Procente niedriger, als der der zu Grunde
iegenden Faktis.

Man kann somit in solchen Waaren, denen alkoholisches Natron
rheblichere Antheile entzieht, aus einem zugleich aufgefundenen Chlor-
ehalt auf die Gegenwart von weissem Faktis schliessen. Das Chlor
ässt sich in der alkalischen Lösung ohne weiteres nachweisen, da es bei
ler Verseifung der Faktis abgespalten wird; übrigens kann man es
ıatürlich auch durch Schmelzen der Kautschukwaaren mit Soda-Salpeter
uf üblichem Wege nachweisen. Dagegen ergibt es sich bei quantitativen
'ersuchen, dass der Chlorgehalt der fertigen Waaren doch bei Weitem
eringer ist, als er es dem Surrogatgehalt nach sein sollte. Löst alko-
ıolisches Natron aus Gummiwaaren erheblichere Antheile aus, ohne dass
Chlor in demselben nachzuweisen wäre, so enthalten entweder die Pro-
lukte braunen Faktis oder aber fette Oele beigemengt. Die Fettsäuren,
lie durch Verseifen der Faktis gewonnen werden, enthalten annähernd
ebensoviel Schwefel, wie die angewendeten Surrogate selbst, die Fett-

Patentplatten gefertigt werden. Patentplatten aber heissen solche, die nicht durch Walzen des Rohgummis, sondern durch Schneiden von Kautschukblöcken hergestellt sind. Es werden im Masticator (Knetmaschine) kleinere Blöcke von gut gereinigtem Rohkautschuk hergestellt und mehrere solcher Klumpen vermittels stark wirkender hydraulischer Pressen zu einem grösseren Block vereinigt. Dieser muss nun derart gehärtet werden, dass er bei gewöhnlicher Temperatur sich glatt schneiden lässt. Man erreichte das früher vielfach dadurch, dass man die Blöcke auf Monate in den Erdboden vergrub, wobei allmählich Härtung eintrat. Heutzutage bedient man sich zu diesem Zwecke wohl ausnahmslos der Kältemaschinen, in denen man die in den Presscylindern verbleibenden Kautschukblöcke einer niedrigen Temperatur aussetzt, um dieselben so rasch in schneidbaren Zustand überzuführen. Vermittels Schneidemaschinen werden dann aus den Blöcken Platten beliebiger Dicke hergestellt. Charakteristisch für die Patentplatten ist die feine Rifelung, die gewiss ein Jeder an den schwarzen Schläuchen des Laboratoriums schon wahrgenommen hat, und die auf die Einwirkung des Schneidemessers zurückzuführen ist. Mit Gewissheit kann man allerdings sich nicht darauf verlassen, dass Waaren, die diese Rifelung zeigen, auch wirklich aus Patentplatten gefertigt sind, da man vielfach minderwerthigen gewalzten Platten, um ihnen das Ansehen jener zu geben, vor der Vulcanisation einen Stoff aufdruckt, dessen Struktur sich auf die noch weiche Platte überträgt und hier ähnliche Eindrücke hinterlässt, wie das Messer bei der geschnittenen Platte. Von den Patentplatten wird nun der weitaus grösste Theil mittels Chlorschwefel vulcanisirt. Man führt die Vulcanisation so aus, dass man die Platten durch eine Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff oder Benzin hindurchzieht, oder aber dieselben mit Chlorschwefeldämpfen in geschlossenen Räumen behandelt, dann die Waaren bei höherer Temperatur trocknet und mit verdünnter Natronlauge abspült. In geringem Maasse werden auch Patentplatten mit Schwefel vulcanisirt. Die früher übliche Methode, die Waaren in geschmolzenen Schwefel zu tauchen, ist allerdings ganz verlassen, hingegen kann man die Platten mit Schwefelblumen beiderseits bestreuen und im gewöhnlichen Vulcanisationsofen schwefeln.

Henriques hat bei Analysen von Patentgummisorten zwar mitunter mehr Schwefel als Chlor, niemals aber umgekehrt mehr Chlor gefunden, als dem Verhältniss 1 S : 1 Cl entspricht:

| | I | II |
|---|---|---|
| 1. Asche des Kautschuks . . . . | 0,46 Proc. | 0,46 Proc. |
| 2. Schwefel . . . . . . . . . . | 5,19 „ | 0,50 „ |
| 3. Chlor . . . . . . . . . . . | 5,61 „ | 0,57 „ |
| 4. Durch alkohol. Natron extrahirt | 2,9 „ | 2,2 „ |
| 5. Asche des Extractionsrückstandes | 0,67 „ | 0,9 „ |

Da eine erhebliche Menge des von Natronlauge gelösten, schon überdies unbedeutenden Antheils aus Schwefel und Chlor bestand, so folgt daraus, dass auch nach Parkes vulcanisirter Kautschuk von alka-

lischen Flüssigkeiten nicht erheblich gelöst wird, dass sich mithin das für solche Gummiwaaren, die nach der gewöhnlichen Methode vulcanisirt sind, ausgeführte auch auf Patentgummi ausdehnen lässt. Probe I war übervulcanisirt und deshalb ziemlich hart und unelastisch, Probe II im Gegentheil etwas zu wenig vulcanisirt und demgemäss schon bei 100° ein wenig klebrig. Es ergeben also diese beiden Muster gewissermaassen Grenzwerthe. — Schon seit einer Reihe von Jahren schneidet man übrigens Platten aus Kautschukgemischen, die bis zu $^1/_3$ an Faktis enthalten, ohne dass weitere Kreise bisher, wie es scheint, Kenntniss hiervon erlangt haben. Es verdient dies aber um so mehr bekannt zu werden, als häufig da, wo es darauf ankam, reinen vulkanisirten Gummi anzuwenden, Patentgummi gewählt wurde, weil man bei diesem vor fremdartigen Beimischungen sicher zu sein glaubte. Wie wenig das zutrifft, ergeben die vorstehenden Analysen.

Celluloid, welchem die das Elfenbein nachahmende Maserung ertheilt werden soll, überzieht man nach Schreiner & Sievers (D. R. P. Nr. 71 204) mit einem Lack, ritzt in denselben die beabsichtigte Maserung ein, beizt die freigelegten Stellen mit einer das Celluloid angreifenden Flüssigkeit (z. B. Eisessig, Aceton, Essigäther), entfernt den Lacküberzug wieder und schleift und polirt endlich das Celluloid.

Hohlkörper aus Celluloid werden nach R. Hofmann (D. R. P. Nr. 68 361) hergestellt durch Einbringen einer zusammengerollten mehrfarbigen Celluloidplatte in eine Metallhülse und Gestaltung derselben durch Behandeln mit kochendem Wasser in der Hülse zu einem Rohre, worauf letzteres als Mantel über einen Celluloidhohlkern gesteckt wird und sodann durch Einlassen von Dampf in den Hohlkern in einer Hohlform geeignete Aussenform erhält. — Pressen von Hohlkörpern aus Celluloid nach P. Hunäus (D. R. P. Nr. 68 752).

Ersatzmittel für Celluloid. H. Koller (D. R. P. Nr. 66 055) mischt möglichst dickflüssiges stark concentrirtes Collodium, welches man durch Eintragen von Nitrocellulose in Aetheralkohol, Methyläther, Essigäther, Aceton oder Mischungen dieser Stoffe bis zur vollständigen Sättigung des Lösungsmittels erzeugt, in einem Autoclaven mit einer breiartigen Masse aus nitrirter Wolle oder nitrirtem Papier, welches mit Terpentinöl getränkt ist, in welchem Schwefel, Ricinusöl und Harz oder Terpentinharz, Schellack, Colophonium, Mastix, Canadabalsam, Copalharz gelöst sind. Die erhaltene Mischung erhitzt man im Autoclaven vorsichtig auf 100 bis 150°, wobei gleichzeitig durch eine Druckpumpe die Spannung auf 12 Atm. gebracht wird. Das hierbei sich bildende völlig durchsichtige gallertförmige Gemisch formt man z. B. zu dünnen Platten, welche als Träger der lichtempfindlichen Emulsionsschicht für photographische Zwecke verwendet werden, oder durch Pressen durch façonnirte Querschnitte zu Schläuchen oder Riemen.

Bielen von F. B. Henke (D. R. P. Nr. 67 657). Die unter dem Namen „Bielen“ in der Blumenfabrikation zur Herstellung von Stengeln.

Stielen und Zweigen verwendeten Röhren oder Stäbchen, welche bisher nur aus Kautschuk befriedigend hergestellt werden konnten, werden nach diesem Verfahren aus einer billigeren, dem Kautschuk für diesen Zweck kaum nachstehenden Mischung von 1 Gewichtstheil Leim, 1 Th. Glycerin, $^1/_2$ Th. Permanentweiss und einigen Gramm chromsauren Kalis hergestellt.

Schildpattartige Celluloidgegenstände von Schreiner & Sievers (D. R. P. Nr. 67 912). Die in bekannter Weise hohl geformten und schildpattartig gebeizten oder bemalten Gegenstände werden mit Colophonium, Harz oder einer ähnlichen leicht schmelzbaren transparenten Masse ausgefüllt.

Kleine Bernsteinstückchen, wie sie sich als Rohmaterial finden, werden nach F. Egge (D. R. P. Nr. 66 863) durch sorgfältiges Abschleifen von der schmutzigen Rindenschicht befreit, zur Grösse von Gries zerkleinert und in stählernen Formen heiss zusammengepresst, so dass direct die gewünschten Gebrauchsgegenstände z. B. Cigarrenspitzen, Messer- und Stockgriffe erhalten werden. Die dreitheiligen Formen werden durch einen Gewichtshebel einem stetigen Druck unterworfen und durch einen Gasbrenner 12 bis 30 Minuten auf 230 bis 250° erhitzt, wobei die Bernsteinstückchen von aussen vorschreitend erweichen und sich vereinigen, während die letzte eingeschlossene Luft aus dem mittleren Theil der Form, z. B. beim Pressen von Cigarrenspitzen an dem Dorn für den Rauchkanal entlang, entweicht. Vor der Entleerung lässt man die Form auf 110 bis 115° abkühlen. Die gepressten Waaren brauchen nur noch leicht abgeputzt und polirt zu werden.

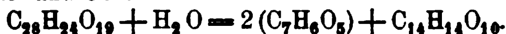
Zur Herstellung harter, harzartiger Körper schmilzt man nach E. Schaal (D. R. P. Nr. 69 441) Manilla-Copal wie üblich, vermischt ihn geschmolzen mit gleichen Theilen Colophonium und setzt nun allmählich auf 100 Kilogrm. des Gemisches 10 bis 11 Kilogrm. Glycerin oder eine Lösung von 5 Kilogrm. Mannit in 6 Kilogrm. Glycerin hinzu und erhitzt unter Umrühren auf 180 bis 280° entweder bei gewöhnlichem Druck oder bei $^1/_2$ bis 2 Atm. Druck und lässt bei letzterem zeitweise oder stetig die sich bildenden Wasserdämpfe entweichen, oder man erhitzt im Strome indifferenter Gase oder Dämpfe. Die so behandelten Gemische erhitzt man nun unter Ersatz des abdestillirten Alkohols so lange, bis eine Probe der Harzmasse, in Aether gelöst oder fein zerrieben, an Wasser und Soda nichts Lösliches mehr abgibt. Hernach steigert man die Temperatur, setzt, wenn die Masse zu dick werden sollte, Leinöl hinzu und destillirt schliesslich, wenn man die Erzielung harter Harze anstrebt, unter Mitanwendung eines Stromes indifferenter Gase und Dämpfe, bei gewöhnlichem oder vermindertem Drucke, die weichen Antheile ab. Wenn die erzielten Harzprodukte zu rasch trocknenden Lacken dienen sollen, so setzt man am Schluss der Destillation $^1/_2$ bis 2 Proc. Blei- und Mangan-Verbindungen, z. B. Mennige und Braunstein, hinzu, erhitzt bis zur Lösung und lässt das Gemenge auf flachen Blechen erstarren oder verarbeitet es sofort weiter.

Hartmasse von K. Schichtel (D. R. P. Nr. 70 187). Unterschnittene nahtlose Formen für die Herstellung von Gegenständen in Hartmasse gewinnt man dadurch, dass die Formen über ein Leimpositiv gefertigt werden, welches durch Ausgiessen einer in der üblichen Weise hergestellten negativen Form aus schwer schmelzendem Leim mit einer leicht schmelzenden Glycerin enthaltenden Leim- oder Gelatinemasse hergestellt wird. Die Oberfläche der Hartmasse stellt man aus einer dünnen Schicht von mit Gerbsäure oder Chromverbindungen behandelter Gelatine oder Leim und den Kern aus gewöhnlicher Vergoldermasse her. Das sog. Poliment bringt man auf der Masse durch Essigsäure - Dämpfe zum Haften.

## Gerberei, Leim.

Algarobillagerbstoffe. J. Arnaudon[1]) beschreibt die Reactionen dieses Gerbstoffes.

Myrobalanen, die Steinfrüchte von Terminalia chebula, enthalten nach den Untersuchungen von Fridolin (1884) neben Gallussäure und Gerbsäure auch Chebulinsäure, $C_{28}H_{24}O_{19}.H_2O$; dieselbe spaltet sich in Gallus- und Gerbsäure:



$$C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O = 2(C_7H_6O_5) + C_{14}H_{14}O_{10}.$$

W. Adolphi[2]) bestätigt dieses und untersucht das Verhalten und die Verbindungen dieser Säure genauer.

Canaigre. Nach H. Trimble und J. Peacock[3]) enthält die Knollenwurzel von Rumex hymenosepalus in frischem Zustande 11,46 Proc. Gerbstoff (8,1 Proc. reine Gerbsäure). Dieselbe gedeiht auf sandigem Boden in Texas, Neumexico und Arizona. Der Auszug der Wurzeln enthält neben dem Gerbstoffe einen schwierig zu entfernenden, gelben Farbstoff Protocatechusäure und Chrysophansäure.

Canaigre beschreibt B. Collingwood[4]). Die Wurzel enthält 22 bis 34 Proc. Gerbstoff; sie wird jetzt in grossen Mengen angebaut.

Darstellung von reinem Tannin und die Bestimmung des Tannins. Nach Paul Sisley[5]) bietet die Bestimmung des Tannins bei Gegenwart der es meist begleitenden Verunreinigungen, wie Gallussäure und Farbstoffe, Schwierigkeiten. Wenn man eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Tannin mit einer genügenden Menge Aether behandelt, so bilden sich 3 Schichten. 1. Eine obere Aetherschicht, die fast gar kein Tannin enthält, dagegen einen Theil der färbenden Stoffe und etwas Gallussäure; 2. eine wässerige, mit Aether gesättigte Schicht, welche den grössten Theil der Farbstoffe, Gallussäure, Ellagsäure, Glukose

---

1) Monit. scient. 1893 S. 107.
2) Archiv der Pharm. 230 S. 684.
3) Pharm. Journ. Transact. 53 S. 42.
4) Gerber 1893 S. 135.
5) Bullet. soc. chim. 1893 S. 755.

sung desselben in mit Wasser gesättigtem Aether darstellt. Möglicherweise stellt diese Schicht eine chemische Verbindung dar, da sie sich einmal unter Wärmeentwickelung bildet und stets annähernd die gleiche Zusammensetzung besitzt, welche ungefähr der Formel $(C_4H_{10}O)_7(C_{14}H_{10}O_9)_2H_2O$ entspricht. Bemerkenswerth ist, dass diese Schicht oder Verbindung nicht fähig ist, Gallussäure, Ellagsäure und Glukose aufzulösen. Sie ist nicht mischbar mit mehr Aether, löslich dagegen in Alkohol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol. Schüttelt man sie mit soviel Wasser als erforderlich ist, um den Aether aufzulösen, so löst sie sich unter Dissociation, durch Zusatz von mehr Aether wird sie wiederum gefällt. Zur Darstellung reinen Tannins bereitet man sich aus möglichst sauberen Stücken chinesischer Gallen mit ausgekochtem destillirten Wasser einen Auszug, fällt mit 15 Grm. essigsaurem Blei im Liter einen Theil der Unreinigkeiten und behandelt dann mit Aether (1700 Kubikcentim. in 5 Liter). Die schwere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure verdunstet. Das so bereitete Tannin bildet ein schön weisses Pulver, löslich in Wasser in allen Verhältnissen zu klaren farblosen Lösungen, welche mit essigsaurem Blei farblose Niederschläge geben. Dasselbe ist absolut frei von Glykosiden und wird von Hautpulver ohne Rückstand aufgenommen. — Eine Lösung von Permanganat, entsprechend 63 Grm. Oxalsäure, entspricht 41,55 Grm. reinen Tannins, wie auch Neubauer feststellte. Die Titrirung des Tannins mit Permanganat erfordert zunächst die Beseitigung der Unreinigkeiten bez. die Fällung des Tannins. Es eignet sich dazu am besten eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Zink (40 Grm. ZnO in 65 Kubikcentim. Eisessig und 50 Kubikcentim. Wasser gelöst und mit Ammoniak von 22° auf 500 Kubikcentim. aufgefüllt und filtrirt). Die zu untersuchende Tanninlösung wird soweit verdünnt, dass sie ungefähr 3 Grm. im Liter enthält und 50 Kubikcentim. davon mit 5 Kubikcentim. der Zinklösung versetzt, filtrirt und rasch mit 3proc. Ammoniak ausgewaschen, bis die Waschwässer farblos ablaufen. Das Zinktannat wird dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in gewöhnlicher Weise bei Gegenwart von Indigkarmin mit Permanganat titrirt.

Zur Reinigung von tanninhaltigen Flüssigkeiten versetzt man nach Fontenilles & Desormeaux (D. R. P. Nr. 71777) die durch Uebergiessen oder Einkochen des Holzes oder anderer Pflanzentheile mit Wasser gewonnene tanninhaltige Flüssigkeit, je nach der Beschaffenheit der behandelten Pflanze, bis zu 15 bis 20 Proc. ihres vorher durch Analyse festgestellten Gehaltes an reinem Tannin mit Oxalsäure. Nach innigem Vermischen bildet sich ein Niederschlag, von welchem man, nachdem er sich abgesetzt hat, die überstehende Flüssigkeit kalt colirt, d. h. abzieht. In dem entstandenen Niederschlag sind Substanzen an Oxalsäure gebunden, welche sich durch die nun folgenden Behandlungsweisen allein nicht entfernen lassen. Zur weiteren Reinigung wird daher die abgezogene klare Flüssigkeit nunmehr bis zu 20 Proc. ihres Gehaltes

Beizen von Geweben Verwendung findet. Will man
Extractes nach dem Coliren sehr rasch beendigen, so be
selben nach Zusatz von Eiweiss in bekannter Weise in
die nach Art der gebräuchlichen Milchentrahmungscentri
Die schwereren, in der Flüssigkeit schwebenden Theilc
dem inneren Umfang der Schleuder an, während die ver
keit von vollkommener Klarheit ist.

Zur Klärung gerbstoffhaltiger Flüssig
dieselben nach A. H. Schenk (D. R. P. Nr. 71309) je
Lösung an Extract, mit einer Lösung von Thonerdesulf
gutem Durchmischen die entsprechenden Barythydrat
geben und unter fortwährendem Rühren auf 20° abgekü
derte eine Quebrachobrühe von 4° B. auf 1000 Liter Fl
grm. Thonerdesulfat und 0,944 Kilogrm. Barythydrat.
Flüssigkeiten setzen äusserst schnell ab und lassen sich le
Dieselbe Quebrachobrühe ergab einen teigförmigen Extr
einem Wassergehalt von 50 Proc. an gerbenden Subst
enthielt. Geklärt ergab die Brühe einen Extract, we
Wassergehalt von 50 Proc. berechnet, 45,3 Proc. gerben
hielt. Es trat mithin eine Steigerung von 4,5 Proc. ein.

Zur Reinigung von Gerbextracten vers
(D. R. P. Nr. 71638) mit etwas Ferrocyankalium.

Gerberindenextracte können nach R. Koc
spec. Gew. verschiedenen Gerbstoffgehalt haben.

Auslaugung der Gerbmittel. Nach v.
A. Bartel[2]) werden bei Untersuchung der Gerbmit
Mengen der fein gepulverten Substanzen einige Stunden
Wassermengen ausgekocht. Nachdem die erhaltene Lö
stimmtes Volumen gebracht ist, wird darauf ein Theil d
gedampft und die Gesammtmenge der gelösten organisch
stoff + organische Nichtgerbstoffe), sowie die Mineralsto
einem anderen Theil wird der Gerbstoff durch Behandlun
ausgefällt, und darauf bestimmt man in derselben W
dampfen, Wägen und Einäschern die Menge der organis
stoffe, wonach dann der Gerbstoff sich aus der Differe
gleicht man nun die Zusammensetzung der Gerbmaterial
auf diese Art nach der Analyse ergibt, mit der Zusam
entsprechenden käuflichen Gerbextracte, die im Grossen
*in Batterien dargestellt* werden, so findet man bei nor
*tracten nahezu* dasselbe Verhältniss zwischen Gerbstoff

1) Deutsche Gerbe... 1893 Nr. 47.
2) Dingl. 289 S.

Nichtgerbstoffen, wie es nach der Analyse des Rohmaterials vorauszusetzen sein würde. Es zeigen z. B. gute Quebrachoextracte und Eichenholzextracte das starke Zurücktreten der Nichtgerbstoffe gegen den Gerbstoff, wie sich das auch aus der Untersuchung des Quebrachoholzes und des Eichenaltholzes ergibt. Bei normalen Fichtenextracten findet man dagegen, dass die Nichtgerbstoffe in nahezu ebenso grosser Menge vorhanden sind, wie der Gerbstoff, und das entspricht ebenfalls dem durchschnittlichen Ergebniss der Analyse der Fichtenrinden. Als Beleg dafür können folgende Zahlen nach Ermittelungen des Tharander Laboratoriums dienen:

| | Mittel für Quebracholz | Feste Quebrachoextracte | | Mittel für Fichtenrinden | Fichtenextracte | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ottensen | Argentinien | | Klagenfurt | Ottensen |
| Wasser | 14,50 | 18,69 | 22,60 | 14,50 | 44,56 | 44,42 |
| Gerbende Stoffe | 24,15 | 70,42 | 71,51 | 11,60 | 26,69 | 25,42 |
| Organische Nichtgerbstoffe | 1,75 | 7,86 | 3,87 | 9,97 | 24,46 | 26,76 |
| Extractasche | 0,30 | 1,47 | 0,70 | 0,64 | 1,97 | 1,87 |
| Unlösliches | 59,30 | 1,56 | 1,32 | 63,29 | 2,32 | 1,53 |

Wie nachgewiesen worden, besteht bei Extracten das unter „Unlösliches" Angeführte in der Hauptsache aus ausgeschiedenem schwer löslichen Gerbstoff, rechnen wir daher bei den Extracten das Unlösliche zu den gerbenden Stoffen hinzu, so erhalten wir auf 100 Th. gerbende Stoffe folgende Mengen an in Wasser löslichen organischen Nichtgerbstoffen:

| | |
|---|---|
| Quebrachoholz | 7,2 |
| Quebrachoextracte | 5,3 bis 10,9 |
| Fichtenrinde | 85,9 |
| Fichtenextracte | 84,3 bis 99,3 |

Kennt man daher die durchschnittliche Zusammensetzung der Gerbmittel und die bei denselben vorkommenden Schwankungen genau, so kann das bei den Extracten ermittelte Verhältniss zwischen Gerbstoff und Nichtgerbstoffen mit ein Kriterium abgeben zur Bestimmung des Rohmaterials, aus dem ein Extract dargestellt wurde. Ebenso kann man auf Grund der Analyse eines Gerbmittels unter Voraussetzung eines bestimmten Wassergehaltes für den darzustellenden Extract, ungefähr vorausberechnen, wie hoch das Extractrendement bei der Fabrikation im Grossen ausfallen wird. — Als die Farbholzextractfabrik zu Ottensen im J. 1887 an die Herstellung von Fichtenextracten aus Fichtenrinden ging, fielen die ersten Versuche bezüglich der erzielten Ausbeute sehr günstig aus, die Qualität der Extracte war aber eine ganz untergeordnete, denn dieselben waren verhältnissmässig gerbstoffarm und zeigten überaus hohe Gehalte an organischen Nichtgerbstoffen. Die Zusammensetzung dieser schlechten Fichtenextracte ist aus folgenden Zahlen ersichtlich:

| | I | II | III | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 55,97 | 44,87 | 49,63 | 50,16 |
| Gerbende Stoffe | 14,43 | 21,71 | 18,85 | 18,33 |
| Organische Nichtgerbstoffe | 25,76 | 29,47 | 27,18 | 27,47 |
| Extractasche | 1,33 | 1,79 | 1,37 | 1,50 |
| Unlösliches | 2,51 | 2,16 | 2,97 | 2,54 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Reducirender Zucker als Traubenzucker berechnet | — | 6,87 Proc. | 6,95 Proc. | 6,91 Proc. |

Die Extracte I und III sind nicht genügend concentrirt, wollte man dieselben aber auch auf 44 bis 45 Proc. Wassergehalt eindampfen, wie das bei Fichtenextracten üblich ist, so würden sie doch immer gerbstoffarm sein, und das abweichende Verhältniss zwischen gerbenden Stoffen und Nichtgerbstoffen bliebe bestehen. Während wir bei Fichtenrinde im Durchschnitt auf 100 Th. gerbende Stoffe 85,9 Th. lösliche organische Nichtgerbstoffe haben, sind hier, unter Hinzurechnung des Unlöslichen zu den gerbenden Stoffen, auf 100 Th. gerbende Stoffe 123,5 bis 152,1 Th. und im Mittel 131,6 Th. Nichtgerbstoffe vorhanden. Wenn man diese Extracte mit der Fichtenrinde vergleicht, so wird man zuerst gewiss in Zweifel ziehen, ob man es wirklich mit Fichtenextracten zu thun hat, denn die Extracte enthalten viel mehr Nichtgerbstoffe als nach der Analyse in Fichtenrinden überhaupt vorhanden sein können. Man würde in einem derartigen Falle auch an eine Verfälschung mit Melasse denken können, durch welche die Nichtgerbstoffe gegen den Gerbstoff mehr oder weniger vermehrt werden, oder man könnte die Anwendung irgend eines Klärungsverfahrens voraussetzen, durch welches ein Theil der gerbenden Stoffe ausgefällt und die Nichtgerbstoffe relativ vermehrt werden. Solche Gründe liegen hier aber nicht vor. Man analysirte die zu einem Sude verwendete Fichtenrinde, die nach der Extraction zurückbleibende ausgelaugte Rinde, sowie den erhaltenen Extract:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| | Zur Extraction verwendete Fichtenrinde | Ausgelaugte Fichtenrinde | Erhaltener Fichten-extract |
| Wasser | 14,50 | 14,50 | 49,63 |
| Gerbende Stoffe | 13,55 | 2,62 | 18,85 |
| Organische Nichtgerbstoffe | 9,61 | 6,45 | 27,18 |
| Extractasche | 0,52 | 0,28 | 1,37 |
| Unlösliches | 61,82 | 76,15 | 2,97 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Reducirender Zucker als Traubenzucker berechnet | 3,38 Proc. | 0,36 Proc. | 6,95 Proc. |

tion 7833 Kilogrm. Extract in erhalten, d. h. 100 Th. lufttrockene Fichtenrinde haben 55,2 Th. Extract geliefert. Dabei ergaben sich auf 100 Th. Rinde rund 65 Th. lufttrockene ausgelaugte Rinde mit dem durchschnittlichen Wassergehalt von 14,5 Proc. Legt man diese Rendementszahlen zu Grunde, so erhält man nach den mitgetheilten Analysen folgende Zusammenstellung, bei welcher das „Unlösliche" des Extractes aus dem früher angegebenen Grunde als Gerbstoff mit in Rechnung gezogen ist:

| | Gerbende Stoffe | Organische Nichtgerbstoffe | Zucker |
|---|---|---|---|
| In 100 Th. frischer Fichtenrinde sind enthalten . . . . . . . | 13,55 | 9,61 | 3,38 |
| In 65 Th. ausgelaugter Fichtenrinde sind rückständig . . . | 1,70 | 4,19 | 0,23 |
| In 55,2 Th. Extract wurden gefunden . . . . . . . . . | 12,04 | 15,00 | 3,84 |
| Im Extract und in der ausgelaugten Rinde sind zusammen enthalten . . . . . . . . | 13,74 | 19,19 | 4,07 |

Aus dieser Berechnung ist zu ersehen, dass der erhaltene abnorme Extract thatsächlich aus der vorliegenden Fichtenrinde hervorgegangen ist, denn im Extract und in der ausgelaugten Rinde sind zusammen fast genau ebenso viel gerbende Stoffe nachgewiesen, als in der ursprünglichen Rinde vorhanden gewesen sind. Es hat bei der Extraction weder eine Zersetzung noch ein in Betracht kommender Zuwachs von gerbenden Stoffen stattgefunden. Ganz anders verhält es sich mit den gelösten organischen Nichtgerbstoffen, denn im Extract und in der ausgelaugten Rinde findet sich die doppelte Menge wie in der ursprünglichen Rinde. Ebenso hat auch ein merkbarer Zuwachs an reducirendem Zucker stattgefunden, der etwas über 20 Proc. der in der Rinde nachgewiesenen Menge beträgt. Da nun hier keinerlei Zusätze zu dem Extract gemacht worden waren, so konnte der Mehrgehalt an gelösten organischen Nichtgerbstoffen nur aus der Rinde selbst herstammen, und die Ursache dafür, dass hier gegen den Befund der Rindenanalyse eine so bedeutend grössere Menge gelöster Nichtgerbstoffe vorhanden sind, konnte nach der ganzen Sachlage nur darin gesucht werden, dass man die Rinde bei der Extraction, um sie möglichst auf Gerbstoff auszunutzen, unter Anwendung zu grosser Wassermengen zu lange und zu oft ausgekocht hatte. — Von einer lufttrockenen feingepulverten Fichtenrinde wurden 20 Grm. in gewöhnlicher Weise bei einer Kochdauer von 2 Stunden, wie das bei unseren Gerbstoffanalysen üblich ist, im Koch'schen Extractionsapparat auf 1 Liter ausgezogen. Der Extractionsapparat mit der ausgelaugten Rinde blieb im Wasserbade stehen, und es wurde unter fortwährendem Kochen

24 Stunden ein zweites Liter ausgezogen. Die zuerst erhaltene D
und die zweite Lösung welche ganz hell war und nur eine ganz ger
Gerbstoffreaction zeigte, wurden beide analysirt, und dabei erga
sich folgende, auf den für Fichtenrinden geltenden durchschnittl
Wassergehalt von 14,5 Proc. berechnete Resultate:

| | Zusammensetzung der Fichtenrinde (Extraction 2 Stunden) 1 Liter Wasser | Mehr gelöst in weiteren 72 Stunden unter Anwendung von 1 Liter Wasser | Zusamm setzung d Fichtenr (Extract 74 Stund 2 Liter Wasser |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . . . . . . | 14,50 | — | 14,50 |
| Gerbende Stoffe . . . . . . . | 14,01 | 0,65 | 14,66 |
| Organische Nichtgerbstoffe . . . | 10,16 | 9,55 | 19,71 |
| Extractasche . . . . . . . . | 6,65 | 0,07 | 0,72 |
| Unlösliches . . . . . . . . . | 60,68 | — | 50,41 |
| | 100,00 | | 100,0 |
| Gesammtextract . . . . . . . | 24,82 Proc. | 10,27 Proc. | 35,09 Pr |
| Auf 100 Th. gerbende Stoffe kommen organische Nichtgerbstoffe . . | 72,5 | 1469,2 | 134,4 |

Bei kurzer Kochdauer von einigen Stunden werden die gerben
Stoffe zum allergrössten Theil in Lösung gebracht, was an gerben
Stoffen bei weiterem Kochen später noch hinzukommt, sind nur verh
nissmässig geringe Mengen. Bei längerem Kochen werden dagegen
sich unlösliche Nichtgerbstoffe der Rinde durch die Einwirkung
Wassers in der Siedhitze löslich gemacht und gelangen, je länger die E
traction dauert, mehr und mehr in die Lösung. Während bei der kur
Extraction von 2 Stunden bei dem vorliegenden Versuche auf 100 T
gerbende Stoffe nur 72,5 Th. Nichtgerbstoffe in Lösung gingen, s
beim weiteren Kochen innerhalb 72 Stunden fast nur organische Nic
gerbstoffe löslich gemacht, und zwar in so erheblicher Menge, dass d
Gesammtextract der Rinde dabei von 24,82 Proc. schliesslich auf 35,
anwächst. Man darf daher, wenn man gute Gerbextracte darstellen w
die Extraction nicht zu sehr übertreiben. Man wird bei der Arbeit
Grossen bezüglich der Kochdauer und der anzuwendenden Wassermen
die richtige Mitte einzuhalten haben, bei zu kurzer Kochdauer und be
geringen Wassermengen nutzt man den Gerbstoffgehalt des Rohmateri
zu wenig aus, bei zu langer Kochdauer und bei zu grossen Wassermeng
werden unverhältnissmässig viel schwer lösliche und unlösliche Nich
gerbstoffe löslich gemacht, die Ausbeute an Extract wächst, entsprechen
verringert sich aber zugleich die Qualität des Extractes. Aus ein
Fichtenmittelrinde kann man bei richtig geleiteter Extraction etwa
bis 38 Proc. eines normalen Extractes mit 45 Proc. Wassergehalt erhalte
bei dem mitgetheilten Beispiel war diese Ausbeute durch die zu star
und zu lange Extraction auf 55,2 Proc. gestiegen. Nachdem in dem vo

sprechend abgeändert war, ergaben sich dann auch normale gute Fichtenextracte, bei welchen die Menge der Nichtgerbstoffe nahezu ebenso gross war, wie die Menge der gerbenden Stoffe. — Weitere Versuche bezogen sich auf Eichenrinde, Fichtenrinde, Valonea, Myrobalanen, Sumach, Quebrachoholz und Eichenaltholz. Von jedem dieser Gerbmaterialien wurde eine abgewogene Quantität zunächst bei zweistündiger Kochdauer in dem Kochschen Extractionsapparat auf 1 Liter ausgezogen. Der Rückstand wurde darauf unter fortwährendem Kochen und allmählichem Nachfliessenlassen von Wasser innerhalb 48 Stunden auf ein zweites Liter extrahirt, und der hier sich ergebende Rückstand ist dann in derselben Weise innerhalb weiterer 48 Stunden endlich noch auf ein drittes Liter extrahirt. Diese Versuche sind bei jedem Gerbmaterial meist mehrmals wiederholt worden, die auf einander folgenden drei Extracte sind jedesmal für sich untersucht, und darauf ist für die Ergebnisse der ersten, zweiten und dritten Extraction bei jedem Gerbmaterial das Mittel genommen worden. Angewendet wurden bei den Extractionsversuchen bei Valonea, Myrobalanen und Sumach 10 Grm., bei Eichenrinde, Fichtenrinde und Quebrachoholz 20 Grm. und bei Eichenholz 30 Grm. Berechnet sind die Resultate auf den mittleren Wassergehalt der betreffenden Gerbmaterialien, d. h. bei Sumach auf 12 Proc., bei Eichenrinde, Eichenholz und Myrobalanen auf 13 Proc., bei Fichtenrinde, Valonea und Quebrachoholz auf 14,5 Proc. Wassergehalt. Die unter I aufgeführten Zahlen geben die Zusammensetzung des Gerbmaterials an, wie sich bei Extraction auf 1 Liter nach 2stündiger Kochdauer ergibt. Die Zahlen unter IIa geben die Zunahme des Extractes an, bei Anwendung eines zweiten Liters Wassers innerhalb 48 Stunden Kochdauer. Die Zahlen unter IIb geben die Summe der ersten und zweiten Extraction, mit 2 Liter Wasser bei 50 Stunden Extractionszeit. Ebenso findet man unter IIIa die Zunahme des Extractes bei Anwendung eines dritten Liters Wassers während weiterer 48 Stunden und unter IIIb die Summe der ersten, zweiten und dritten Extraction, mit 3 Liter Wasser bei 98 Stunden Kochdauer:

| | | I | II | | III | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | a | b | a | b |
| Eichenrinde | Wasser | 13,00 | — | 13,00 | — | 13,00 |
| | Gerbende Stoffe | 11,76 | 0,48 | 12,24 | 0,32 | 12,56 |
| | Organische Nichtgerbstoffe | 6,51 | 7,35 | 13,86 | 1,98 | 15,84 |
| | Extractasche | 0,88 | 0,45 | 1,33 | 0,21 | 1,54 |
| | Unlösliches | 67,85 | — | 59,57 | — | 57,06 |
| | | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract | | 19,15 Proc. | — | 27,43 Proc. | — | 29,94 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe | | 55,4 | — | 113,2 | — | 126,1 |

| | | I | II a | II b | III a | III b |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fichtenrinde | Wasser | 14,50 | — | 14,50 | — | 14,50 |
| | Gerbende Stoffe | 13,01 | 0,93 | 13,94 | 0,37 | 14,31 |
| | Organische Nichtgerbstoffe | 9,74 | 7,58 | 17,32 | 4,87 | 22,19 |
| | Extractasche | 0,76 | 0,32 | 1,08 | 0,29 | 1,37 |
| | Unlösliches | 61,99 | — | 53,16 | — | 47,63 |
| | | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract | | 23,51 Proc. | — | 32,34 Proc. | — | 37,87 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe | | 74,9 | — | 124,2 | — | 155,1 |
| Valonea | Wasser | 14,50 | — | 14,50 | — | 14,50 |
| | Gerbende Stoffe | 27,52 | 0,83 | 28,35 | 0,08 | 28,43 |
| | Organische Nichtgerbstoffe | 9,94 | 7,88 | 17,82 | 2,69 | 20,51 |
| | Extractasche | 2,84 | 0,38 | 3,22 | 0,21 | 3,43 |
| | Unlösliches | 45,20 | — | 36,11 | — | 33,13 |
| | | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract | | 40,30 Proc. | — | 49,34 Proc. | — | 52,37 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe | | 36,1 | — | 62,9 | — | 72,1 |
| Myrobalanen | Wasser | 13,00 | — | 13,00 | — | 13,00 |
| | Gerbende Stoffe | 34,07 | 0,50 | 34,57 | 0,30 | 34,87 |
| | Organische Nichtgerbstoffe | 17,67 | 4,60 | 22,27 | 1,73 | 24,00 |
| | Extractasche | 2,30 | 0,30 | 2,60 | 0,19 | 2,79 |
| | Unlösliches | 32,96 | — | 27,56 | — | 25,34 |
| | | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract | | 54,04 Proc. | — | 59,44 Proc. | — | 61,66 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe | | 51,9 | — | 64,4 | — | 68,8 |
| Sumach | Wasser | 12,00 | — | 12,00 | — | 12,00 |
| | Gerbende Stoffe | 26,62 | 2,04 | 28,68 | 0,55 | 29,23 |
| | Organische Nichtgerbstoffe | 13,99 | 7,69 | 21,68 | 1,36 | 23,04 |
| | Extractasche | 2,96 | 0,71 | 3,67 | 0,27 | 3,94 |
| | Unlösliches | 44,43 | — | 33,97 | — | 31,79 |
| | | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract | | 43,57 Proc. | — | 54,03 Proc. | — | 56,21 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe | | 52,6 | — | 75,6 | — | 78,8 |

| | I | II a | II b | III a | III b |
|---|---|---|---|---|---|
| **Quebrachoholz** | | | | | |
| Wasser . . . . | 14,50 | — | 14,50 | — | 14,50 |
| Gerbende Stoffe . | 22,32 | 2,53 | 24,85 | 0,42 | 25,27 |
| Organische Nichtgerbstoffe . . . | 1,76 | 1,11 | 2,87 | 1,85 | 4,72 |
| Extractasche . . | 0,26 | 0,16 | 0,42 | 0,12 | 0,54 |
| Unlösliches . . . | 61,16 | — | 57,36 | — | 54,97 |
| | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract . . . | 24,34 Proc. | — | 28,14 Proc. | — | 30,53 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe . . . . | 7,9 | — | 11,5 | — | 18,7 |
| **Eichenaltholz** | | | | | |
| Wasser . . . . | 13,00 | — | 13,00 | — | 13,00 |
| Gerbende Stoffe . | 7,78 | 1,27 | 9,05 | 0,30 | 9,35 |
| Organische Nichtgerbstoffe . . . | 2,51 | 4,31 | 6,82 | 3,72 | 10,54 |
| Extractasche . . | 0,23 | 0,12 | 0,35 | 0,09 | 0,44 |
| Unlösliches . . . | 76,48 | — | 70,78 | — | 66,67 |
| | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |
| Gesammtextract . . . | 10,52 Proc. | — | 16,22 Proc. | — | 20,33 Proc. |
| Auf 100 Theile gerbende Stoffe kommen Nichtgerbstoffe . . . . | 32,3 | — | 75,4 | — | 112,7 |

Aus allen Gerbmaterialien lässt sich also der bei weitem grösste Theil der gerbenden Stoffe durch verhältnissmässig kurzes Kochen ausziehen; ein kleiner Theil der gerbenden Stoffe ist aber doch so schwer löslich, dass er selbst den feingepulverten Stoffen erst nach sehr langem Kochen und bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Wasser entzogen werden kann. Bei der Extractfabrikation darf man die Auslaugung aber nicht zu weit treiben, denn wenn man dadurch auch eine etwas bessere Ausnutzung des Gerbstoffes erreicht, so verschlechtert sich doch die Qualität des erhaltenen Extractes in hohem Grade, weil bei zu langem Knochen und Anwendung zu grosser Wassermengen an sich unlösliche Nichtgerbstoffe der Rohmaterialien löslich werden und in den Extract übergehen. Die erzielte Extractausbeute ist dann wohl ein grösseres, der Gerbstoffgehalt des Produktes nimmt aber ab und die gerbenden Stoffe treten gegen die Nichtgerbstoffe mehr und mehr zurück. Bei der Extractfabrikation muss hier also die richtige Mitte eingehalten werden. Zugleich ist dabei aber auch die Natur des Rohmaterials in Betracht zu ziehen. Nach den Versuchen sind die gelösten Nichtgerbstoffe bei der dritten Extraction gegen die erste Extraction bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Quebrachoholz und Valonea mehr als verdoppelt. Nichtsdestoweniger wird man Quebrachoholz zur Ausnutzung des Gerbstoffgehaltes, viel stärker und schärfer extrahiren können, als die Rinden,

ohne ein entsprechend schlechtes gerbstoffarmes Produkt zu erhalten. das ist dadurch begründet, dass die absolute Menge der aus dem Quebrachoholz in Lösung gehenden Nichtgerbstoffe von vorn herein eine nur sehr geringe ist und dass diese Menge, wenn sie bei längerem Auslaugen auch gesteigert wird, immerhin doch gegen die gerbenden Stoffe stark zurückbleibt. Geringer als bei den Rinden zeigt sich die Zunahme der gelösten Nichtgerbstoffe bei Sumach und Myrobalanen, während im Gegensatz dazu das Eichenholz sich gegen zu starke und lange Auslaugung in der Siedhitze als ganz besonders empfindlich erweist. — Welcher Art die Nichtgerbstoffe sind, die durch längere Einwirkung des Wassers aus den Gerbmaterialien löslich gemacht werden und in die Extracte übergehen, lässt sich vorläufig nicht angeben, höchst wahrscheinlich sind es aber schwerlösliche und unlösliche Kohlehydrate, oder doch Verbindungen, die den Kohlehydraten nahe stehen. Beim längeren Kochen der Gerbmaterialen mit Wasser wird eine gewisse Menge Zucker gebildet, der die Fehling'sche Lösung direct reducirt, und von den durch Kochen löslich gemachten organischen Nichtgerbstoffen lässt sich ein Theil durch Behandlung mit Säure in reducirenden Zucker überführen. In dem ersten, zweiten und dritten Extract der Fichtenrinde wurde nach Ausfällung des Gerbstoffes mit Bleiessig und Ausfällung des überschüssigen Bleies mit schwefelsaurem Natron, die Menge des reducirenden Zuckers direct mit Fehling'scher Lösung bestimmt und der Zucker als Traubenzucker berechnet. Ein Theil der vom Gerbstoff und überschüssigen Blei befreiten Flüssigkeit wurde in der Siedhitze einige Zeit lang mit Schwefelsäure behandelt und darauf die Zuckerbestimmung in derselben Weise wiederholt. Was sich in letzterem Falle an reducirtem Kupfer mehr ergab, ist als Invertzucker berechnet worden. Auf diese Art erhielt man, in Procenten für die Fichtenrinde berechnet, aus der ersten Extraction (I), aus der ersten und zweiten (IIb), sowie aus der ersten, zweiten und dritten Extraction (IIIb) folgende Zuckermengen:

| | I | IIb | IIIb |
|---|---|---|---|
| Traubenzucker . . . | 2,68 | 3,67 | 3,96 |
| Invertzucker . . . . | 1,81 | 4,42 | 4,70 |

Betrachten wir die Gerbstoffmengen, die sich bei den besprochenen Versuchen bei den einzelnen Extractionen ergeben, so ist ersichtlich, dass ein wenn auch kleiner Theil der gerbenden Stoffe in den Gerbmaterialien in so schwer löslicher Form enthalten ist, dass es einer lange andauernden Extraction bei Siedhitze bedarf, um ihn in Lösung zu bringen. In fast allen Fällen ist das Gerbmaterial auch nach der zweiten Extraction noch nicht vollständig erschöpft, und der Gerbstoffgehalt erhöht sich nach der dritten Extraction meist noch um einige Zehntel Procent. Einen gewissen Anhalt für die Erschöpfung des Gerbmaterials bietet die Farbe der Lösung und die vorsichtig ausgeführte Eisenreaction. Es ist aber sehr schwierig, ein Gerbmaterial so vollständig auszukochen, dass die Eisenreaction ganz

verschwindet, und wenn man die Extraction für beendet ansieht, sobald die zuletzt ablaufende Flüssigkeit farblos ist und nur noch ganz schwache oder schwache Eisenreaction anzeigt, so werden gewisse kleinere Gerbstoffmengen, die bei weiterer Extraction auch bestimmbar sind, immer noch rückständig sein. Das geht aus folgender Zusammenstellung hervor, in welcher für die zweite (II) und dritte Extraction (III) die Intensität der Eisenreaction und die Zunahme des Gerbstoffgehaltes bei Untersuchung der Lösung in Procenten des betreffenden Gerbmaterials angegeben ist:

| | II | | III | |
|---|---|---|---|---|
| | Eisenreaction | Gerbstoffzunahme | Eisenreaction | Gerbstoffzunahme |
| | | Proc. | | Proc. |
| Eichenrinde . . . | schwach | 0,43 | 0 | 0,32 |
| Fichtenrinde . . . | schwach | 0,93 | sehr schwach | 0,37 |
| Valonea . . . . | schwach | 0,83 | 0 | 0,08 |
| Myrobalanen . . . | schwach | 0,50 | schwach | 0,30 |
| Sumach . . . . | stark | 2,04 | schwach | 0,55 |
| Quebrachoholz . . | ziemlich stark | 2,53 | schwach | 0,42 |
| Eichenaltholz . . | ziemlich stark | 1,27 | sehr schwach | 0,30 |

Bei den Gerbstoffbestimmungen verbietet es sich aus praktischen Gründen von selbst, übermässig lange zu extrahiren und dabei sehr grosse Wassermengen anzuwenden, es ist daher einleuchtend, dass man bei den in der Praxis der Gerbstoffbestimmungen befolgten Auslaugungsmethoden niemals auf eine wirklich vollständige Erschöpfung der Gerbmaterialien rechnen kann. Diese Methoden werden immer nur conventionelle sein, und mehr oder weniger genaue Näherungswerthe liefern können.

Veränderungen der Gerbmittel. Weitere Versuche (vgl. J. 1892. 1069) von W. Eitner[1]) ergaben, dass der Gerbstoff in den Gerbemitteln verändert wird durch die Einwirkung von Gährungen, von Licht und Luft. Durch Gährung wird sowohl der Gehalt an Nichtgerbstoffen als auch der Gerbstoffgehalt verringert und dürften bei vielen Gerbemitteln, bei normaler Temperatur durch diesen Factor die grössten Veränderungen bewirkt werden. Manche Gerbstoffe erweisen sich gegen Gährungseinflüsse sehr widerstandsfähig, wie der der Eichenrinde. Hemlockrinde, Birkenrinde; dies gilt vorläufig für Gährungen, welche durch die gewöhnlichen Luftkeime bei anderen Materialien hervorgerufen werden. Die Zersetzung des Gerbstoffes durch Gährung scheint nur bis zu einem bestimmten Punkt zu erfolgen, bei welchem sie aufhört. Der Einfluss des directen Lichtes bei Gerbematerialien erstreckt sich bloss auf den Gerbstoff, die Nichtgerbstoffe bleiben unberührt. Die Zersetzung des ersteren durch die Wirkung des Lichtes ist bedeutend; selbe scheint sich von je-

1) Gerber 1893 S. 1.

nem durch die Gährung zu unterscheiden, wie sie bestimmt verschieden ist von jener, welche durch den Einfluss der Luft bewirkt wird. Bei gewöhnlichen Temperaturen werden die meisten Gerbstoffe durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft gar nicht verändert, im trockenen Zustand auch nicht bei höheren bis 125° reichenden Temperaturen. Höhere Temperaturen bei Abwesenheit der Luft verursachen geringere Veränderung des Gerbstoffes, dagegen liefern höhere Temperaturen in Verbindung mit Luft tief gehende Veränderungen des Gerbstoffes, dessen Zersetzungsprodukte sich in der steigenden Menge der Nichtgerbstoffe äussern. Es sind demnach die Angaben, welche über die Einwirkung des Luftsauerstoffes verbreitet wurden, bedeutend zu reduciren, dagegen muss in der Praxis den Einwirkungen der Gährung auf die Gerbstoffe der erste Platz zugewiesen werden. Durch die Versuche wird auch gezeigt, dass in Folge der verschiedenen ganz bedeutenden Abweichungen, welche die titrimetrisch gefundenen Werthe zu den gewichtsanalytischen ergeben, zwischen diesen beiden Werthen kein festes Verhältniss besteht, wie dies übrigens auch schon bei vergleichenden Analysen verschiedener Sorten eines und desselben Gerbematerials nachzuweisen ist, und dass es daher nicht angeht, aus den titrimetrischen Zahlen durch Multiplication derselben mit einem bestimmten Coëfficienten die gewichtsanalytische Zahl zu ermitteln.

Untersuchung verschiedener Blössen. Nach v. Schröder und J. Pässler[1]) enthalten die nassen Blössen 68 bis 89 Proc. Wasser. Der Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fettfreien Blössensubstanz ist bei ein und demselben Thiere an den verschiedensten Stellen und bei Individuen derselben Thierart als constant zu betrachten. Es haben sogar mehrere Thierarten den gleichen Stickstoffgehalt. Die untersuchten Blössen lassen sich hinsichtlich ihres Stickstoffgehaltes in drei Gruppen theilen:

1. Blössen von Rind, Kips, Ross, Schwein, Kameel mit durchschnittlich 17,80 Proc. Stickstoff.
2. Blössen von der Ziege, vom Hirsch und Reh mit durchschnittlich 17,40 Proc. Stickstoff.
3. Blössen vom Schaf, Hund und von der Katze mit durchschnittlich 17,10 Proc. Stickstoff.

Wenn man weiss, von welchem Thiere ein Leder abstammt, was ja innerhalb dieser drei Gruppen bei den gerberisch wichtigen Blössen leicht zu entscheiden ist, so wird man demnach im Stande sein, aus dem Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fettfreien Ledersubstanz berechnen zu können, wie viel das Leder Blössentrockensubstanz und gerbende Stoffe enthält; man kann also auf diese Weise genau den Durchgerbungsgrad eines Leders ermitteln. Elementaranalyse verschiedener Blössen und von Gelatine ergaben (aschenfrei):

---

1) Dingl. 287, Sonderabdr., gef. einges.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Geschwitzte Rindsblösse (linker Croupon) . | 50,51 | 6,43 | 17,88 |
| Gekälkte Rindsblösse (Croupon) . . . . | 50,33 | 6,49 | 17,84 |
| Kalbsblösse (I) . . . . . . . . . . | 50,21 | 6,46 | 17,78 |
| Rossblösse (Kern) . . . . . . . . . | 50,20 | 6,44 | 17,93 |
| Kameelblösse . . . . . . . . . . | 50,02 | 6,43 | 17,67 |
| Schweineblösse . . . . . . . . . . | 49,90 | 6,31 | 17,84 |
| Rhinozerosblösse: | | | |
| a) Narbenseite . . . . . . . . . | 49,89 | 6,34 | 18,22 |
| b) Fleischseite . . . . . . . . . | 50,39 | 6,40 | 17,93 |
| Ganze Blösse . . . . . . . . . | 50,29 | 6,39 | 17,98 |
| Ziegenblösse . . . . . . . . . . . | 50,31 | 6,35 | 17,48 |
| Hirschblösse . . . . . . . . . . . | 50,34 | 6,38 | 17,42 |
| Rehblösse . . . . . . . . . . . | 50,14 | 6,37 | 17,38 |
| Schafblösse (Kern) . . . . . . . . . | 50,19 | 6,49 | 17,05 |
| Katzenblösse . . . . . . . . . . . | 51,10 | 6,51 | 17,05 |
| Hundeblösse . . . . . . . . . . . | 50,26 | 6,45 | 17,97 |
| Gelatine . . . . . . . . . . . . | 49,91 | 6,35 | 17,72 |

Der Schwefelgehalt beträgt nur 0,2 Proc. Es zeigt sich also, dass die verschiedenen Blössen hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte fast gar keine Unterschiede aufweisen und dass nur im Stickstoffgehalte (demnach aber auch im Sauerstoffgehalte, da dieser indirect aus der Differenz ermittelt wird) Unterschiede vorhanden sind. Wir können die Blössen wieder in dieselben Gruppen theilen, wie dies bereits geschehen ist, nur würde die dritte Gruppe eine weitere Spaltung erfahren, da die Katzenblösse einen abweichenden Kohlenstoffgehalt hat. In Folgendem ist die durchschnittliche elementare Zusammensetzung, einschliesslich des Sauerstoffs, für die einzelnen Gruppen berechnet worden, woraus wiederum die grosse Uebereinstimmung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte ersichtlich ist:

| | C | H | N | O |
|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| 1. Gruppe: Geschwitzte und gekälkte Rindsblösse, Kalbsblösse, Rossblösse, Kameelblösse, Schweineblösse, Rhinozerosblösse. | 50,21 | 6,42 | 17,84 | 25,53 |
| 2. Gruppe: Ziegenblösse, Hirschblösse, Rehblösse. | 50,26 | 6,37 | 17,43 | 25,94 |
| 3. Gruppe: Schafblösse, Hundeblösse. | 50,23 | 6,47 | 17,01 | 26,29 |
| 4. Gruppe: Katzenblösse. | 51,10 | 6,51 | 17,05 | 25,34 |

Wirkung des Kochsalzes auf die Fäulnissbakterien der Haut. Versuche von F. H. Haenlein [1]) ergaben, dass das Kochsalz schon in einer Concentration von 2 Proc. einen hemmenden Einfluss auf die Entwickelung der in der Blösse vorhandenen Bakterien ausübte, und dass es namentlich die verflüssigenden Stäbchenbakterien vollständig tödtete, dass aber eine Lösung von 2 Proc. nicht hinreicht, um alle Fäulnissbakterien zu vernichten und mithin auch die Fäulniss der Haut nicht verhindern kann, sondern dass die volle antiseptische Wirkung erst bei stärkeren Concentrationen eintritt. Indessen scheint es, als ob sich der Einfluss des Kochsalzes schon in 2proc. Lösung dadurch geltend machte, dass die Fäulniss in anderer Weise verläuft als in blossem Wasser. Wenigstens spricht dafür die Beobachtung, dass die alkalische Reaction, welche das Wasser, sowie die 2proc. Kochsalzlösung vom Beginne des Faulens der darin befindlichen Blössestückchen an zeigten, in der Kochsalzlösung bis zum Abschluss der Versuche auffallend stärker war als im Wasser.

Lagerung frischer und trockner Felle in der Nähe menschlicher Wohnungen ist eine erhebliche Belästigung der Anwohner, auch erscheint eine Gesundheitsschädigung der Nachbarn nicht ausgeschlossen, ist daher zu untersagen (Entscheidung des Oberverwaltungsgerichtes, 3. Senat vom 17. November 1892).

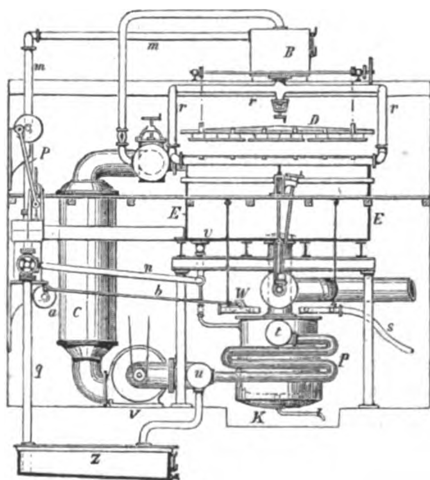
Naturfett in Rohhäuten wirkt nach W. Eitner [2]) sehr störend bei der Verarbeitung zu Leder. Die Auslaugung der Rohfelle mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff hat sich nicht bewährt, befriedigende Ergebnisse liefert dagegen diese Methode der Entfettung bei bereits gegerbtem Leder, insbesondere sumach- und lohgarem Schafleder und Sämischleder, wo bei Letzteren sie, statt der Behandlung der Felle mit Lauge, zur Fortschaffung des überschüssigen Gerbefettes, bez. des Dégras, angewendet werden kann, da in gegerbtes Leder das Lösungsmittel anstandlos eindringt und das im Fellinnern sich befindliche Fett lösen und dasselbe ebenso leicht wieder hinausgelangen kann. Für die Entfettung von sumachgaren und lohgaren Schaffellen und Scivers ist dieses Verfahren bereits seit Jahren in England und Belgien in Anwendung, in Oesterreich wurde es noch früher zur Gewinnung des Fettes aus fetten Falzspähnen benützt. Die grosse Saffianlederfabrik von Turney in Nottingham (vgl. S. 1135) besitzt für genannten Zweck eine der grossartigsten Anlagen, in welcher täglich viele Tausende von Fellen mit Chloroform behandelt werden. Gewöhnlich geschieht die Entfettung in Kalkäschen, was jedoch zuweilen Schwierigkeiten macht. Eitner legt fette Felle nach dem Abwollen statt in einen Kalkputzäscher in eine Lösung von 500 Grm. Aetznatron auf 1 Hektoliter Wasser. Letzteres soll lauwarm sein und wird demselben, je nachdem es härter oder weicher ist, 1 bis $1^1/_2$ Liter Aescherbrühe auf 1 Hektoliter zugesetzt, bevor man

1) Dingl. 288 S. 214.
2) Gerber 1893 S. 159.

den im heissen Wasser aufgelösten Laugenstein dem Wasser zusetzt. Der Zusatz von Laugensteinlösung erfolgt in 4 Gaben, deren erste man vor dem Einlassen der Felle, die andern immer je nach 3 Stunden eine beifügt, zugleich auch die Felle fleissig mit der Stange bewegt. Nach 2 Tagen werden die Felle geputzt und kommen in laues Wasser, worauf sie auf der Narbe eine Façon erhalten, wobei man es hauptsächlich auf die Rückenpartie abgesehen hat, in welcher das meiste Fett sitzt. Nachdem die Felle sehr glatt aus dem Natronbad hervorgehen, ist die Narbenfaçon an dieser Stelle ganz ungefährlich. Bei dieser Façon geht der grösste Theil der Fettschmiere aus dem Fell, indem das freie Fett durch die Natronlauge emulgirt wurde, in welcher Emulsion sich aber auch die Kalkseife fein vertheilt und leicht aus dem Hautgewebe austreten kann. Eine Schädigung der Felle durch diese Natronlauge ist nicht zu befürchten, da deren Concentration eine sehr geringe ist; im Gegentheil wird die Narbe viel reiner und erhält einen höheren Glanz.

**Patente.** Entfettungsvorrichtung. Nach F. N. Turney (D. R. P. Nr. 69406) berieselt man die zu entfettenden Häute oder Lederstücke in einem geschlossenen Behälter mit einem Fettlösungsmittel, entfernt darauf den Dampf des letzteren durch warme Luft, condensirt ihn zum Wiedergebrauch und führt schliesslich zur Trocknung einen Strom reiner Luft über die Lederstücke. Es wird abwechselnd ein Posten Leder mit Lösungsmittel behandelt, während ein anderer Posten getrocknet wird, so dass das Verfahren sich zur schnellen Verarbeitung sehr grosser Mengen Leder eignet. Das Leder wird mit Metallstiften in hölzernen Rahmen aufgehängt und mit diesen in den Entfettungsbehälter *E* (Fig. 161) gebracht, worauf man nach Herablassen und Abdichten des Deckels *D* Lösungsmittel aus dem Behälter *B* durch die Röhren *r* in Siebe des Behälters leitet und durch diese das Leder befeuchtet, welches nur einen Theil des Lösungsmittels aufsaugt, während der Rest sich am Boden des Entfettungsbehälters ansammelt und durch Ventil *v*, Rohr *n*, Pumpe *P* und Rohr *m* in den Behälter *B* zurückgeführt und wiederholt so lange benutzt wird, bis es sich mit Fett gesättigt hat und in den Kessel *K* zum Abtreiben des Lösungsmittels vom Fett abgelassen wird. Alsdann bläst man mit Hülfe des Ventilators

Fig. 161.



*V* Luft durch den Vorwärmer *C* in den Entfettungsbehälter, zum Abtreibekessel *K*, zu den Condensationsröhren *p* und dann wieder zum Ventilator zurück und so fort in einem beständigen Kreislaufe. Das verflüssigte Lösungsmittel sammelt sich im Behälter *Z* und kann von da durch Rohr *q*, Pumpe *P* und Rohr *m* zum Behälter *B* zurückbefördert werden. Der Vorwärmer ist mit einem Dampfrohr mit genau regulirbarem Ventil versehen, um die Luft auf etwa 38° erwärmen zu können. Das System von Condensationsröhren *p*, welches zwischen den beiden Längsröhren *t* und *u* liegt, wird durch ein Rahmenwerk *W* von Röhren, welche durch Querröhren verbunden sind, mit Wasser berieselt und dadurch gekühlt. Das Rahmenwerk schwingt, durch eine Kurbel *a* und Stange *b* bewegt, über den Condensationsröhren hin und her und erhält das Kühlwasser durch ein gelenkiges Rohr *s* zugeführt (vgl. S. 1134).

Schnellgerberei von G. Hund (D. R. P. Nr. 71 759). Bei diesem Gerbverfahren wird eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium entweder abwechselnd mit einer gewöhnlichen, aus Wasser, Eichenholz und Extract-Eichenlohe hergestellten starken Gerbbrühe oder in directer Mischung mit ihr angewandt. Das Chlorcalcium bewirkt angeblich ein Oeffnen der Hautporen, was dem Gerbstoff das Eindringen in das Innere der Haut erleichtert. Dies erfolgt in noch höherem Grade bei gleichzeitiger Anwendung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz). Das erhaltene Leder zeigt ein hohes spec. Gew. neben einer hellen Farbe, was sich bisher nur schwierig vereinigen liess, da ersteres sich sonst nur durch langsame Gerbung, letztere nur durch rasche Gerbung erzielen liess. Die Dauer der Gerbung soll sich von 1 Jahr auf 4 Wochen abkürzen lassen.

Zum Schnellgerben will A. Fölsing (D. R. P. Nr. 66 76.) Elektricität durch den Gerbbottich leiten.

Schnellgerben. Nach Th. Cowburn (D. R. P. Nr. 65 94.) sollen die Häute in einem Kasten fortwährend von der Gerbflüssigkeit bespült und bearbeitet werden. Der Kasten ruht in der Mitte auf einer Achse und seitlich auf starken Stützfedern und wird mittels einer Handhabe oder durch Maschinenkraft hin- und herbewegt. Im Gegensatz zum Schnellgerben in rotirenden Fässern soll beim neuen Verfahren Zusammenziehen oder Runzeln der Narbenseite nicht vorkommen.

Gerben mit Eisenoxychlorid. Nach P. F. Reinsch (D. R. P. Nr. 70 226) wird das Eisenoxychlorid-Chlornatrium durch nicht vollständige Umsetzung von Eisenchlorid mit kohlensaurem Natron gewonnen, indem man 10 Kilogrm. festes Eisenchlorid in 40 Liter Wasser löst und mit einer Lösung von 4,5 Kilogrm. krystallisirtem kohlensaurem Natron in 20 Liter Wasser vermischt, wobei eine dunkelbraunrothe Lösung entsteht. Man benutzt das Eisenoxychlorid-Chlornatrium zur Gerbung von Oberleder, Schafleder, Riemen- und Sohlleder und besonders zur Gerbung von Pelzen oder Haarhäuten (Iltis-, Reh-, Hirsch-, Ziegen-Fellen) entweder allein oder in Verbindung mit Alaun-Chlornatrium-Gerbung, indem man die nach oben gelegte Fleischseite der Felle wiederholt mit der Gerblösung übergiesst.

Zur Herstellung von Juchtenleder wird nach G. Toussaint (D. R. P. Nr. 71082) das Leder, nachdem es mit dem Birkentheeröl, welches ihm den Juchtengeruch ertheilt, eingerieben ist, nachträglich in Weidenlohbrühe oder eine mit Wasser verdünnte Lösung von Salicin in Spiritus eingelegt, um das Birkentheeröl in einen gummiartigen wasserdichten Zustand überzuführen und von dem brenzlichen Geruche zu befreien. Die Salicinlösung besteht aus etwa 115 Grm. Salicin, 0,5 Liter 95procentigem Spiritus und 100 Liter weichem Wasser.

Zum Beizen von Glacéleder werden nach H. Müller (D. R. P. Nr. 66998) die Felle vor dem Färben statt wie bisher mit Urin, mit sehr stark verdünnter alkalischer Abfalllauge aus Melasse-Entzuckerungsanstalten oder Melasse-Brennereien überbürstet, wodurch sie grössere Glätte und stärkeren Glanz als durch Urin erhalten.

Lederfetten. Nach Th. Clarke (D. R. P. Nr. 66172) ist in einem als Wasserbad dienenden Kasten eine grosse Anzahl sehr flacher quadratischer Gefässe, „Imprägnirtaschen“, neben einander eingesetzt, welche je eine Lederhaut und das zum Tränken des Leders dienende Fettgemenge (Talg und Thran) aufnehmen. Das Wasserbad wird durch eine eingelegte durchlöcherte Dampfschlange geheizt.

Lederzurichten. Nach B. J. Gibney (D. R. P. Nr. 66295) werden die gegerbten und getrockneten Häute durch Aufkleben einer Gewebe- oder Faserschicht so verstärkt bezw. versteift, dass bei der Weiterbearbeitung ein Platzen oder Knicken verhindert wird. Als Gewebeschicht verwendet man besonders Mousselin, Baumwollengaze oder Canevas, als Klebemittel einen wasserdichten Klebstoff.

Lederwalze von Klein & Hemmer (D. R. P. Nr. 68275); — Lederbearbeitungsmaschine von Dörr & Reinhardt (D. R. P. Nr. 69064).

Die Lederfärbemaschine von S. Skucek und F. Jelen (D. R. P. Nr. 69959) ist mit rotirendem Tisch und radial auf demselben hin- und hergehenden Farbbürsten versehen. Die letzteren werden, um ein Umlegen des auf dem Tisch ausgebreiteten Leders am Rande zu verhindern, bei ihrer Bewegung gegen die Mitte des Tisches theilweise oder vollständig von letzterem abgehoben.

Zur Herstellung von Lederlack wird nach M. Becker (D. R. P. Nr. 68995) Carnaubawachs in siedender Boraxlösung gelöst, dann mit Farbstoff versetzt. Ein mit Nigrosin als Farbstoff hergestellter Lack soll sich vorzüglich sowohl als Militär-Lederglanz, wie auch im allgemeinen zum Schwarzlackiren von Lederwaaren für Sattler u. dgl. eignen. Das vorher gut gereinigte und geschwärzte Leder wird mit etwas Lack bestrichen und dieser alsdann mit einem Polirballen, Lappen oder dem Finger gut verrieben, wobei darauf zu achten ist, dass dies gleichmässig geschieht und nur sehr wenig Lack zu nehmen ist. Nach dem Trocknen wird mit einer weichen Bürste gebürstet, wodurch der Hochglanz eintritt. Eine erprobte Vorschrift für Lederglanz ist die folgende:

90 Th. Natriumbiborat,
1200 „ Wasser,
20 „ Nigrosin,
180 „ vegetabilisches Wachs.

Ledererssatz der Pantasote Leather Comp. (D. R. P. Nr. 68560). Dieser Ersatz für gepresstes Leder besteht aus vier über einander liegenden Schichten, nämlich grober Leinwand, dickem noch plastischem Gummipräparat, feiner Leinwand und dünnem Gummipräparat; Pressungen, welche auf der Seite des letzteren ausgeführt werden, theilen sich wegen der Einschaltung der noch plastischen dicken Gummischicht nur den oberen Lagen mit, während die grobe Leinwand eben bleibt und in Folge dessen bei dem fertigen Fabrikat die Eindrücke der Pressung sich schärfer als sonst erhalten.

Künstliches Leder. Nach F. Bögel (D. R. P. Nr. 70191) werden altes Leder oder Lederabfälle unter Zusatz von Leim zu Packeten geformt und auf einem Holzschleifapparat unter Zufluss von Wasser gefasert. Die erhaltene breiartige Masse lässt man über eine Pappen- oder Papiermaschine laufen, behandelt die erhaltenen Pappen oder Papiere mit einer Gerbstofflösung (Lohbrühe) unter Zusatz von 2 bis 5 Proc. essigsaurer Thonerde und presst und trocknet die nun fertigen Lederpappen oder Lederbogen, welche sich nur durch das Fehlen der Narbenseite von natürlichem Leder unterscheiden sollen.

Hautzersetzungen während des Gerbprocesses. v. Schröder und Pässler[1]) zeigen, dass beim eigentlichen Gerbeprocess, in den Farben, Versenken und Gruben, bei regelmässigem Gange der Gerbung grössere Verluste durch Zersetzung von Hautsubstanz nicht entstehen. Die Möglichkeit geringer Zersetzungen lässt sich jedoch auf keinen Fall bestreiten, die Versuche sprechen in ihrer Gesammtheit sogar dafür, dass solche geringe Zersetzungen von Hautsubstanz beim Gerbeprocess regelmässig vor sich gehen, und dass diese Zersetzungen in der Sohlledergerberei etwas grösser sind als in der Oberledergerberei. Letzteres erklärt sich jedenfalls zum Theil durch die wesentlich langsamere Angerbung der Sohlleder in den Schwellfarben und durch die längere Dauer des ganzen Gerbeprocesses, und es ist im Allgemeinen wohl anzunehmen, dass nur bei saurer, länger andauernder Gerbung Verluste an Hautsubstanz eintreten, welche für die Praxis in Betracht kommen können. — Wenn man weiss, von welchem Thiere ein Leder abstammt, was ja innerhalb der S. 1133 genannten drei Gruppen bei den gerberisch wichtigen Blössen leicht zu entscheiden ist, so wird man im Stande sein, aus dem Stickstoffgehalte der wasser-, asche- und fettfreien Ledersubstanz berechnen zu können, wie viel das Leder Blössentrockensubstanz und gerbende Stoffe enthält; man kann also auf diese Weise genau den Durchgerbungsgrad ermitteln. — Ein Posten von 32 Stück

1) Dingl. 289 Heft 6, Sonderabdr., gef. einges.

trockenen Buenos-Ayres-Rosshäuten wurde in der Lehrgerberei in Freiberg am 3. März 1892 in Arbeit genommen, in die Weiche gebracht und blieb in derselben bis zum 10. März, während welcher Zeit man die Häute einmal 20 Minuten im Walkfass walkte und danach das alte Weichwasser durch frisches ersetzte. Hierauf kamen die Häute vom 10. bis 16. März in den Arsenikäscher, wurden dann noch gehaart und nach dem Spülen auf weitere 6 Tage in einen Weisskalknachäscher gebracht. Aus dem Weisskalke wurden die Häute gespült, zur Entfernung der Unterhaut geschoren, 2 Tage gewässert und 1 Tag lang mit Taubendünger bei 25° gebeizt. Nach der Beize wurden die Häute im Walkfass bei zu- und ablaufendem Wasser gewalkt, geglättet, geputzt und mit Wasser nochmals einige Minuten gewalkt, dann wurden die Häute auf einige Zeit in reines Wasser geworfen und 2 Stunden über den Bock gehängt; dann wurde das Blössengewicht bestimmt und am 1. April wurden die Häute in die erste Farbe eingezogen. Bei der Bestimmung des Blössengewichtes wurde von den 32 Häuten eine Haut ausgesucht, die für den Versuch dienen sollte. Diese Haut wurde der Länge nach in zwei Hälften zerlegt, wobei man vorsichtig zu Werke ging, um kein Wasser aus der Blösse herauszudrücken. Die beiden Hälften wurden jede für sich in eine Schale gelegt und genau gewogen. Die eine Hälfte, welche für den Gerbeversuch bestimmt war, wog 5149 Grm.; die andere Hälfte, welche 5170 Grm. wog, wurde in das Tharander Laboratorium zur Ermittelung des Wassergehaltes, sowie zur chemischen Untersuchung der Blössensubstanz gebracht. Die erste Hälfte wurde mit der ganzen Partie gegerbt und ist später zur Bestimmung des Rendements und zur Analyse des Leders verwendet worden. Wie bereits bemerkt, wurden die Blössen am 1. April in die erste Farbe eingezogen. Verwendet wurde zunächst gebrauchte Fichtenbrühe von etwa 0,60° B. Nach dem Einziehen in diese erste Farbe wurden die Häute im Laufe des ersten Tages mehrmals getrieben. Am folgenden Tage wurde auf 100 Kilogrm. Weissgewicht 10 Kilogrm. frische Fichtenlohe zugesetzt, so dass das Maximum der Brühenstärke etwa 0,80 bis 0,85° B. betrug. Am 6. April kam die Partie in die zweite Farbe unter Anwendung der doppelten Menge Fichtenlohe, und verblieb in derselben bis zum 12. April. In der dritten Farbe, ebenfalls mit Fichtenlohe, verblieben die Häute vom 12. bis 18. April und in der vierten vom 18. bis 24. April. In dieser letzten Farbe wurde Fichtenlohe und Quebrachobrühe angewendet, die durch heisse Extraction von Quebrachoholz erhalten worden war. Die Brühenstärke stieg in dieser Farbe etwa auf 1,50 bis 1,60° B. Nach der vierten Farbe kam die Partie mit der halben Versuchshaut 6 Wochen in ein Versenk, in welches wieder Fichtenlohe und Quebrachobrühe gegeben wurde; die Brühenstärke betrug hier etwa 2° B. Die halbe Versuchshaut wurde jetzt mit einer anderen Partie auf weitere 4 Wochen in einem Versenk weitergegerbt, in dem ebenso wie bei dem ersten Fichtenlohe und Quebrachoholz benutzt wurde. Die Gerbung war in der ersten Hälfte des Juli beendet und ist nur mit Fichtenlohe und Quebrachoholz durchgeführt. Aus dem

zweiten Versenk wurde die halbe Haut zum Trocknen aufgehängt und, nachdem sie vollkommen lufttrocken war, genau gewogen. Die halbe Haut, die im Blössenzustande in das Tharander Laboratorium zur Untersuchung kam, hat in Freiberg in der Lehrgerberei das Weissgewicht von 5170 Grm. ergeben. Die drei Blössenstücke, in welche die halbe Haut zerlegt war, wurden in Rahmen gespannt und an einem luftigen Orte lufttrocken gemacht, dann gewogen. Die Wasserbestimmungen ergaben:

| | Gewichte der Stücke im lufttrockenen Zustande | Wassergehalte der lufttrockenen Stücke | Gewichte der Stücke im absolut trockenen Zustande |
|---|---|---|---|
| | Grm. | Proc. | Grm. |
| Spiegel . . . . . . | 322,5 | 17,82 | 268,2 |
| Kern . . . . . . . | 367,5 | 17,48 | 303,3 |
| Seiten- und Halstheile . | 694,5 | 17,23 | 574,8 |
| | 1384,5 | 17,20 | 1146,1 |

Hiernach geben 100 Gew.-Th. nasser Blösse, wie sie in der Gerberei gewogen worden ist (Weissgewicht), an lufttrockener Blössensubstanz 26,78 Gew.-Th. und an absolut trockener Blössensubstanz 22,17 Gew.-Th. Die Trockensubstanz der Blösse besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| Spiegel . . . . . . | 23,40 | Proc. |
| Kern . . . . . . . | 26,46 | „ |
| Seiten- und Halstheile . | 50,14 | „ |

In 100 Th. der Trockensubstanz sind enthalten:

| | Spiegel | Kern | Seiten- und Halstheile | Ganze Blösse |
|---|---|---|---|---|
| Fett . . . . . . . . | 0,57 | 0,87 | 1,48 | 1,10 |
| Mineralstoffe . . . . | 1,68 | 1,56 | 1,86 | 1,73 |
| Organische Hautsubstanz | 97,75 | 97,57 | 96,66 | 97,17 |
| Stickstoff . . . . . | 17,45 | 17,49 | 17,11 | 17,29 |

Die halbe Haut, die den Gerbeprocess durchgemacht hatte, wog im Blössenzustande 5149 Grm. und ergab 2400 Grm. lufttrockenes Leder. Die gegerbte Hälfte wurde im lufttrockenen Zustande möglichst in derselben Weise wie vorher die Blösse in drei Theile zerlegt. Die Wägungen im lufttrockenen Zustande und die Wasserbestimmungen ergaben für das Leder zunächst folgendes Resultat:

| | Gewichte der Lederstücke im lufttrockenen Zustande | Wassergehalte der lufttrockenen Leder | Gewichte der Lederstücke im absolut trockenen Zustande |
|---|---|---|---|
| | Grm. | Proc. | Grm. |
| Spiegel . . . . . . | 623,0 | 18,23 | 509,4 |
| Kern . . . . . . | 591,0 | 17,73 | 486,3 |
| Seiten- und Halstheile . | 1186,0 | 17,55 | 977,0 |
| Ganzes Leder . . . . | 2400,0 | 17,76 | 1973,6 |

Hiernach haben 100 Gew.-Th. Blösse 46,61 Gew.-Th. lufttrockenes Leder oder 38,33 Gew.-Th. wasserfreies Leder nach der Gerbung ergeben. Die Trockensubstanz des Leders besteht aus:

| | |
|---|---|
| Spiegel . . . . . . | 25,81 Proc. |
| Kern . . . . . . . . | 24,64 „ |
| Seiten- und Halstheile . | 49,55 „ |

Der Stickstoffgehalt des Leders wird allein maassgebend dafür sein, ob während des Gerbeprocesses Hautsubstanz zersetzt worden ist oder nicht. Stickstoffgehalte in 100 Th. der Ledertrockensubstanz:

| | Spiegel | Kern | Seiten- und Halstheile | Ganzes Leder |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoff . . | 10,69 | 10,08 | 9,93 | 10,16 |

100 Gew.-Th. Blösse ergaben 22,17 Th. Blössentrockensubstanz, welche einen Stickstoffgehalt von 17,29 Proc. besitzt. Demnach sind in 100 Th. Blösse oder in 22,17 Th. Blössentrockensubstanz 3,83 Th. Stickstoff enthalten. Da nun die fett- und aschefreie organische Hautsubstanz 17,78 Proc. Stickstoff enthält, so entsprechen die 3,83 Th. Stickstoff 21,54 Th. fett- und aschefreier organischer Hautsubstanz. 100 Th. Blösse ergaben nach der Gerbung 38,33 Th. Ledertrockensubstanz mit 10,16 Proc. Stickstoff. In den 38,33 Th. Ledertrockensubstanz sind also 3,89 Th. Stickstoff enthalten, und diese Menge Stickstoff entspricht 21,90 Th. fett- und aschefreier organischer Hautsubstanz. Es konnten also nach der Gerbung die in der Blösse enthalten gewesene Menge Stickstoff oder organischer Hautsubstanz im Leder ohne Verlust wieder nachgewiesen werden. Es stellt sich sogar ein geringer Zuwachs heraus, der aber nicht mehr als 1,57 Proc. der ursprünglichen Stickstoffmenge beträgt und der auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen ist. Uebersichtlich stellt sich dieses Resultat in folgenden Zahlen dar:

| | Organische Hautsubstanz | Stickstoff |
|---|---|---|
| In 100 Th. Blösse waren enthalten . | 21,54 | 3,83 |
| In dem aus dieser Blössenmenge erhaltenen Leder wurden gefunden | 21,90 | 3,89 |
| Differenz: | + 0,36 | + 0,06 |

Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich schwierig es ist, in der nassen Blösse eine scharfe Wasserbestimmung zu machen, so lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass bei der ausgeführten Gerbung des Rossleders während des eigentlichen Gerbeprocesses, in den Farben und Versenken, eine irgend nennenswerthe Zersetzung oder ein Verlust an Blössensubstanz nicht stattgefunden hat. — Vollständige Analysen ergaben auf 100 Th. Ledertrockensubstanz:

| | Spiegel | Kern | Seiten- und Halstheile | Ganzes Leder |
|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Fett | 0,44 | 0,71 | 1,12 | 0,83 |
| Mineralstoffe | 0,40 | 0,54 | 0,43 | 0,45 |
| Durch Wasser extrahirbare organische Stoffe: Gerbende Stoffe | 3,70 | 3,66 | 3,45 | 3,57 |
| Durch Wasser extrahirbare organische Stoffe: Nichtgerbstoffe | 1,55 | 1,62 | 1,40 | 1,49 |
| Reine Ledersubstanz | 93,91 | 93,47 | 93,60 | 93,66 |
| Zucker (als Traubenzucker berechnet) | 0,17 | 0,12 | 0,07 | 0,11 |
| Stickstoffgehalt des Leders | 10,69 | 10,08 | 9,93 | 10,16 |
| Stickstoffgehalt der reinen Ledersubstanz | 11,42 | 10,78 | 10,61 | 10,85 |
| Die reine Ledersubstanz besteht aus: Hautsubstanz | 59,89 | 56,21 | 56,13 | 57,14 |
| Die reine Ledersubstanz besteht aus: Gerbstoff | 34,02 | 37,26 | 37,47 | 36,52 |

100 Th. Blösse mit 77,83 Proc. Wasser ergaben 38,33 Th. Ledertrockensubstanz, oder 100 Th. Blössentrockensubstanz 172,9 Th. Ledertrockensubstanz. Demnach:

| | In 100 Th. Blössentrockensubstanz | In 172,9 Th. Ledertrockensubstanz | Bei der Lederbildung von der Blösse aufgenommen (+) oder abgegeben (—) |
|---|---|---|---|
| Fett | 1,10 | 1,44 | + 0,34 |
| Mineralstoffe | 1,73 | 0,78 | — 0,95 |
| Durch Wasser aus dem Leder auswaschbare Stoffe: Gerbende Stoffe | — | 6,17 | + 6,17 |
| Durch Wasser aus dem Leder auswaschbare Stoffe: Nichtgerbstoffe | — | 2,58 | + 2,58 |
| Organische fettfreie Hautsubstanz | 97,17 | 98,79 | + 1,62 |
| Gerbende Stoffe in der reinen Ledersubstanz | — | 63,14 | + 63,14 |
| | 100,00 | 172,90 | |
| Stickstoff | 17,29 | 17,57 | + 0,28 |
| Zucker (als Traubenzucker berechnet) | — | 0,19 | + 0,19 |

Eine Verminderung tritt nur bei den Mineralstoffen ein, und zwar ist eine deutliche Abnahme derselben zu ersehen, welche sich leicht erklären lässt. Die Blösse ist nicht ganz kalkrein gewesen, und durch die Einwirkung der Säuren, namentlich in den Farben, ist ein Theil des Kalkes in Lösung gebracht worden. Bei dem Fett ist eine kleine Vermehrung zu verzeichnen. Von einer wirklichen Fettzunahme während des Gerbeprocesses kann natürlich nicht die Rede sein. Diese kleine Zunahme ist entweder durch eine geringe Aufnahme von harzigen Stoffen, die aus dem Gerbmaterial herstammen könnten, oder durch unvermeidliche Analysenfehler zu erklären. Die organische fettfreie Hautsubstanz hat nach diesen Versuchen eine kleine Zunahme erfahren, die natürlich nicht thatsächlich stattgefunden haben kann, sondern auf die Schwierigkeit einer genauen Wasserbestimmung in der nassen Blösse und auf die damit verbundenen Versuchsfehler zurückzuführen ist. Die Hautsubstanz hält eine gewisse grössere Menge Gerbstoffe energischer zurück, während eine kleinere Menge Gerbstoff und auch eine kleinere Menge Nichtgerbstoffe sich durch Wasser aus dem Leder leicht auswaschen lassen. Auf 98,79 Th. organische fettfreie Hautsubstanz sind bei der Lederbildung hier im Ganzen 63,14 + 6,17 = 69,31 Th. Gerbstoff aufgenommen worden; es haben demnach 100 Th. Hautsubstanz 70,2 Th. Gerbstoff aufgenommen. Da die Hautsubstanz im Maximum etwa ihr gleiches Gewicht Gerbstoff zu absorbiren vermag, so ist ersichtlich, dass bei dem vorliegenden Gerbeversuche die Haut mit Gerbstoff noch lange nicht gesättigt ist. Aus 100 Th. Hautsubstanz werden nur 172,9 Th. Ledertrockensubstanz erhalten. Der Zuckergehalt, der aus dem Gerbmaterial stammt, beträgt ungefähr 0,1 Proc. Eine auffallende Verschiedenheit zeigt sich dagegen im Stickstoffgehalt, mithin auch in der Durchgerbung. Das aus dem Spiegel hervorgegangene Leder enthält ungefähr 0,70 Proc. Stickstoff mehr als das aus dem Kern und aus den Seiten- und Halstheilen hervorgegangene. Kern und Seiten- und Halstheile sind als die dünneren Hauttheile stärker durchgegerbt als der Spiegel.

Von einer Partie Kalbfelle, die im Frühjahre 1892 in der Freiberger Lehrgerberei eingearbeitet wurde, dienten, als die Blössen die Vorarbeiten durchgemacht hatten, drei Stück zu folgendem Versuche. Diese drei Felle wurden unter Vermeidung von Druck möglicht genau jedes der Länge nach halbirt. Die Hälften von drei verschiedenen Blössen kamen nach der Gewichtsbestimmung zur chemischen Untersuchung in das Tharander Laboratorium. Die drei anderen Hälften wurden als Blössen ebenfalls gewogen und kamen dann zur Gerbung. Als die Gerbung beendigt war, dienten diese drei letzten Hälften zur Bestimmung des Lederrendements und zur Untersuchung des Leders. Das Einweichen der 72 Stück Thüringer trockener Kalbfelle begann am 3. Mai 1892 und dauerte unter mehrmaligem Walken und Erneuern des Weichwassers bis zum 10. Mai, worauf die Felle zuerst in einen gebrauchten Aescher (in den sogen. Fauläscher) und dann in einen frischeren Aescher gelangten. Am 17. Mai wurden die Felle gehaart und kamen dann auf 2 Tage in einen ganz

frisch gestellten Weissäscher. Am 19. Mai wurden die Felle gespül geschoren, mehrmals gewässert und gelangten am 23. Mai in die Taubendüngerbeize, in welcher sie einen Tag verblieben. Hierauf wurden die Felle abgezogen und kamen dann bis zum 25. Mai in Wasser von 20° An diesem Tage wurden die Felle 2 Stunden über den Bock gehängt ihr Blössengewicht bestimmt und in die erste Farbe eingezogen. Vor dem Einziehen wurden von den 72 Stück der Partie drei Blössen zu den Gerbeversuche verwendet. Diese drei Versuchsblössen ergaben folgende Gewichte:

Die zur Blössenuntersuchung bestimmten Hälften 5497 Grm.
Die zum Gerben bestimmten Hälften 5723 Grm.

Die Gerbung wurde mit Fichtenlohe und Eichenlohe durchgeführt und zwar in dem Verhältniss von nahezu $^7/_{10}$ Fichte und $^3/_{10}$ Eiche. Am 25. Mai wurden die Blössen in die erste Farbe eingezogen, die aus 50 Kilogrm. Fichtenlohe durch Behandlung mit warmem Wasser und späterem Zusatz von etwas gebrauchter Brühe hergestellt war. Beim Einziehen hatte diese Farbe eine Brühenstärke von 0,90° B. Nachdem die Felle in der ersten Farbe unter häufigem Treiben bis zum 28. Mai angegerbt waren, kamen sie bis zum 2. Juni in die zweite Farbe, welche ebenfalls aus 50 Kilogrm. Fichtenlohe hergestellt war. Zur dritten Farbe, in welcher die Felle vom 3. bis 8. Juni verblieben, wurden 75 Kilogrm. Fichtenlohe und 25 Kilogrm. Eichenlohe verwendet. In der vierten und fünften Farbe, in welcher die Felle vom 9. bis 14. und vom 15. bis 21. Juni verblieben, wurden ebenfalls je 75 Kilogrm. Fichtenlohe und 25 Kilogrm. Eichenlohe gebraucht. Am 22. Juni wurde mit 68 Kilogrm. Fichtenlohe und 75 Kilogrm. Eichenlohe versenkt und am 9. August sind die fertigen Leder aus dem Versenk nach 49 Tagen gezogen worden. Die Brühenstärke stieg in der fünften Farbe etwa auf 1,20° B. und im Versenk ungefähr auf 1,50° B. Die Gerbung hat also im Ganzen 77 Tage gedauert. Aus der zweiten Farbe wurden die Kalbfelle auf der Fleischseite ausgestossen und die Köpfe gefalzt. Die Ausstoss- und Falzspäne wogen im frischen Zustande 11,82 Kilogrm. Das Weissgewicht der ganzen Partie hatte 250,42 Kilogrm. betragen, so dass auf 100 Th. Blösse 4,52 Th. Späne entfallen. Die drei halben Versuchsfelle als Blössen am 24. Mai in der Gerberei gewogen, dann untersucht ergaben:

| Gewicht der nassen Blösse (Weissgewicht) | Gewicht im lufttrockenen Zustande | Wassergehalt der lufttrockenen Substanz | Gewicht der absolut trockenen Substanz | 100 Th. Blösse geben Blössentrockensubst. |
|---|---|---|---|---|
| Grm. | Grm. | Proc. | Grm. | |
| 5497 | 1232 | 14,97 | 1048,0 | 19,06 |

Die Analyse der Blössen ergab in trockener Substanz:

| | | |
|---|---|---|
| Fett . . . . . . . . | 0,75 | Proc. |
| Mineralstoffe . . . . | 1,11 | " |
| Organische Hautsubstanz | 98,14 | " |
| Stickstoffgehalt . . . | 17,45 | " |

Nach Abzug des Fettes und der Mineralstoffe ergibt die organische Hautsubstanz der Blösse einen Stickstoffgehalt von 17,79 Proc.

Die im frischen Zustande gewogenen Ausstoss- und Falzspäne ergaben einen Wassergehalt von 72,78 Proc. Da 100 Th. Blösse 4,52 Th. frischer Späne lieferten, so entspricht diese Menge demnach 1,23 Th. Trockensubstanz.

| | | 100 Th. Trockensubstanz enthalten: |
|---|---|---|
| Fett . . . . . . . . . . . . . . . . | | 1,72 Proc. |
| Mineralstoffe . . . . . . . . . . . . | | 1,35 " |
| Durch Wasser auswaschbare organische Stoffe | Gerbende Stoffe . | 1,93 " |
| | Nichtgerbstoffe . | 2,81 " |
| Reine Ledersubstanz . . . . . . . . . | | 92,19 " |
| Stickstoff . . . . . . . . . . . . . . | | 12,22 " |

Nachdem die am 9. August gezogenen Leder lufttrocken gemacht waren, wurden sie gewogen, der Wassergehalt bestimmt und die Lederanalysen ausgeführt:

| Weissgewicht | Gewicht des lufttrockenen Leders | Wassergehalt des lufttrockenen Leders | Gewicht der Ledertrockensubstanz | 100 Th. Blösse geben Ledertrockensubstanz |
|---|---|---|---|---|
| Grm. | Grm. | Proc. | Grm. | Th. |
| 5723 | 2223 | 18,07 | 1821,27 | 31,82 |

Stickstoffgehalt in der Ledertrockensubstanz betrug 9,67 Proc. — Es entsprachen 100 Th. nasser Blösse 19,06 Th. Blössentrockensubstanz und diese 100 Th. Blösse lieferten bei der Gerbung 1,23 Th. Trockensubstanz der Falz- und Ausstosspäne, sowie 31,82 Th. Ledertrockensubstanz:

| | In 100 Th. Trockensubstanz sind enthalten Stickstoff | 100 Th. nasser Blösse lieferten Trockensubstanz | In beistehender Trockensubstanz sind enthalten Stickstoff |
|---|---|---|---|
| | Proc. | | |
| Blössentrockensubstanz . . . . | 17,45 | 19,06 | 3,33 |
| Trockensubstanz der Falz- und Ausstosspäne . . . . . . | 12,22 | 1,23 | 0,15 |
| Ledertrockensubstanz . . . . | 9,67 | 31,82 | 3,08 |

Es entsprechen 17,79 Th. Stickstoff 100 Th. fettfreier organischer Hautsubstanz; wir haben nun die Beantwortung unserer Frage in folgender Zusammenstellung:

| | Stickstoff | Fettfreie organische Hautsubstanz |
|---|---|---|
| In 100 Th. der Blösse waren vorhanden . | 3,33 | 18,71 |
| In dem aus der Blösse erhaltenen Leder, sowie den Falz- und Ausstosspänen wurden nachgewiesen . . . . . | 3,23 | 18,16 |

Die gefundenen kleinen Abweichungen nach der einen oder anderen Seite hin sind lediglich auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen. Geringe Zersetzungen von Hautsubstanz werden sich daher überhaupt nicht nachweisen lassen, auch wenn die Analysen und Wägungen mit der peinlichsten Sorgfalt durchgeführt werden. Lässt sich daher die Möglichkeit geringer Zersetzungen an Hautsubstanz während des eigentlichen Gerbeprocesses auch nicht bestreiten, so geht aus beiden Versuchen doch mit Sicherheit hervor, dass im Durchschnitt ein irgend bedeutender Verlust an Hautmaterial dadurch bei der Oberledergerbung in der Praxis nicht entstehen kann.

In 100 Th. Trockensubstanz des Kalbleders sind enthalten:

| | | |
|---|---|---|
| Fett . . . . . . . . . . . . . . . | | 0,50 |
| Mineralstoffe . . . . . . . . . . . . | | 0,65 |
| Durch Wasser extrahirbare organische Stoffe | Gerbende Stoffe . | 4,17 |
| | Nichtgerbstoffe . | 2,00 |
| Reine Ledersubstanz . . . . . . . . | | 92,68 |
| Zucker (als Traubenzucker berechnet) . . . | | 0,18 |
| Stickstoff im Leder . . . . . . . . . . | | 9,67 |
| Stickstoff in der reinen Ledersubstanz . . . | | 10,43 |
| Die reine Ledersubstanz besteht aus | Hautsubstanz . . | 54,35 |
| | Gerbstoff . . . | 38,33 |
| | | 92,68 |

100 Th. Blösse ergaben 1,23 Th. Trockensubstanz an Falz- und Ausstosspänen und 31,82 Th. Ledertrockenstanz oder 100 Th. Blössentrockensubstanz lieferten 6,45 Th. Trockensubstanz an Falz- und Ausstosspänen und 166,95 Th. Ledertrockensubstanz. Somit: (s. Tabelle S. 1147.)

100 Th. Hautsubstanz haben im Ganzen 78,2 Th. Gerbstoff aufgenommen, wovon sich 7,7 Th. durch Wasser wieder leicht auswaschen lassen. Es ist dies eine Durchgerbung, welche nach theoretischen Begriffen zwar als keine vollständige bezeichnet werden kann, wie man sie jedoch bei Oberledern der Praxis sehr häufig findet und man denselben auch gar nicht selten bei vorzüglichen Sohlledern begegnet, die nach altem Grubensystem mit einem viel grösseren Aufwande von Gerbmaterial hergestellt werden. — Zu folgendem Sohllederversuch wurde von einer kleinen Partie trockener Buenos-Ayres-Häute, die im März 1892 in der Lehrgerberei in Freiberg zu Sohlleder eingearbeitet wurden, als die Blössen fertig waren, eine Haut verwendet. Diese Blösse wurde der Länge nach halbirt und gewogen. Die eine Hälfte kam nach Tharandt zur Untersuchung, die andere Hälfte kam mit der Partie zur Gerbung. Am 23. März 1892 kamen die trockenen rohen Häute mit frischem Wasser

| | In 100 Th. der Blössentrockensubstanz | In 6,45 Th. der Falz- und Ausstosspäne | In 166,95 Th. der Ledertrockensubstanz | In den aus 100 Th. Blössentrockensubstanz hervorgegangenen Produkten sind enthalten | Im Leder und in den Spänen ist mehr (+) oder weniger (—) als in der Blösse |
|---|---|---|---|---|---|
| Fett | 0,75 | 0,11 | 0,83 | 0,94 | + 0,19 |
| Mineralstoffe | 1,11 | 0,09 | 1,09 | 1,18 | + 0,07 |
| Durch Wasser ausziehbare organische Stoffe | | | | | |
| Gerbende Stoffe | — | 0,12 | 6,96 | 7,08 | + 7,08 |
| Nichtgerbstoffe | — | 0,18 | 3,34 | 3,52 | + 3,52 |
| Organische fettfreie Hautsubstanz | 98,14 | 4,43 | 90,74 | 95,17 | — 2,97 |
| Gerbende Stoffe in der reinen Ledersubstanz | — | 1,52 | 63,99 | 65,51 | + 65,51 |
| | 100,00 | 6,45 | 166,95 | 173,40 | + 73,40 |
| Stickstoff | 17,47 | 0,79 | 16,15 | 16,94 | — 0,53 |
| Zucker (als Traubenzucker berechnet) | — | — | 0,30 | 0,30 | + 0,30 |

in die Weiche und blieben in derselben unter mehrmaligem Erneuern des Wassers bis zum 2. April. Hierauf wurden die Häute aus der Weiche gezogen, zum Ablaufen des Wassers über den Bock gehängt und kamen, um sie für den Enthaarungsprocess vorzubereiten, am 3. April in die Schwitze, in welcher sie bis zum 6. April verblieben. Die Häute wurden dann gehaart, einen Tag lang gewässert, auf der Fleischseite mit dem Scheerdegen geschoren, in Wasser abgespült und der Narben mit dem Putzmesser geputzt. Dann wurden die Häute nochmals in reinem Wasser abgespült; sie blieben hierauf eine Zeit lang im Wasser liegen, und wurden zum Abtropfen des Wassers 2 Stunden über den Bock gehängt, worauf die Blössenwägungen vorgenommen wurden. Diese Arbeiten dauerten bis 12. April, an welchem Tage die Blössen in die erste Schwellfarbe eingezogen wurden. Die zum Versuche bestimmte Haut wurde zuvor der Länge nach in zwei Hälften zerlegt. Die eine Hälfte, die zur chemischen Untersuchung der Blössensubstanz diente, wog 7245 Grm., die andere Hälfte, welche mit der Partie gegerbt wurde, ergab ein Gewicht von 7625 Grm. Die Blössen wurden am 12. April in die erste Schwellfarbe eingezogen und verblieben in derselben bis zum 14. April; in der zweiten und dritten Farbe blieben die Felle je 4 Tage und in der vierten sogar 5 Tage. Zur letzten Farbe wurde auf die Partie von $7^1/_2$ Häuten ein Zusatz von 30 Kilogrm. Fichtenlohe gemacht. Die Sauerlohe, die zur Gewinnung der Sauerbrühe für die Schwellfarben diente, stammte von dreisätzigen Eichensohlledern her, die früher in der alten Lehrgerberei hergestellt waren. Diese Sauerlohe vom dritten Satz wurde schon im Sept. 1891 in eine leere Grube eingetreten, mit Brettern bedeckt, mit Steinen beschwert und Wasser darauf gegeben; sie hatte dem-

nach bis zu ihrer Verwendung im April 7 Monate gestanden und Zeit gehabt, genügende Mengen Säure zu bilden. Für die Schwellfarben wurde die Sauerlohe mit kaltem Wasser ausgezogen, so dass eine starke gehaltreiche Sauerbrühe sich ergab, und aus dieser wurden die verschiedenen Farben zum Theil unter Wasserzusatz angestellt. Diese direkt erhaltene Sauerbrühe, die ein specifisches Gewicht von 1,0059 hatte, wurde analysirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

| | Grm. in 100 Kubikcentim. |
|---|---|
| Gerbende Stoffe | 0,226 |
| Organische Nichtgerbstoffe | 0,916 |
| Gesammtsäure (als Essigsäure berechnet) | 0,463 |
| Flüchtige Säure | 0,300 |
| Nichtflüchtige Säure | 0,163 |

Für die erste Schwellfarbe wurden 3 Th. Wasser und 1 Th. dieser Sauerbrühe gemengt, für die zweite Farbe nahm man gleiche Theile Sauerbrühe und Wasser, für die dritte Farbe wurden 3 Th. Sauerbrühe und 1 Th. Wasser gemengt und für die vierte Farbe ist reine Sauerbrühe verwendet worden. Die Zusammensetzung der vier Schwellfarben ist annähernd durch folgende Zahlen gegeben:

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Gerbende Stoffe | 0,057 | 0,113 | 0,170 | 0,22[illegible] |
| Organische Nichtgerbstoffe | 0,229 | 0,458 | 0,686 | 0,91[illegible] |
| Gesammtsäure (als Essigsäure berechnet) | 0,116 | 0,231 | 0,347 | 0,46[illegible] |
| Brühenstärke in Grad B. | 0,25 | 0,43 | 0,65 | 0,86 |

Die Schwellfarben sind also bedeutend reicher an Nichtgerbstoffen als an gerbenden Stoffen, sodass also der Gerbstoff bei der früheren Verwendung der Sauerlohe bereits ziemlich aufgezehrt worden ist. — Am 28. April kamen die Häute aus der mit Fichtenlohe versetzten fünften Schwellfarbe in ein Versenk, welches aus reiner Sauerlohe, 40 Kilogrm. Eichenlohe und 30 Kilogrm. Fichtenlohe hergestellt war, und verblieben in demselben bis zum 10. Mai, also im Ganzen 13 Tage. Hierauf folgte der erste Satz vom 11. Mai bis 16. September (also 18 Wochen und 3 Tage) und danach der zweite und letzte Satz vom 17. September bis 1. Februar (also 19 Wochen und 3 Tage). Der erste Satz bestand aus 66 Kilogrm. Eichenlohe und 147 Kilogrm. Fichtenlohe, die mit Sauerbrühe abgetränkt wurden. Zum zweiten Satz wurden 100 Kilogrm. Eichenlohe, 60 Kilogrm. Fichtenlohe und 20 Kilogrm. Valonea verwendet zu deren Abtränkung 400 Liter Sauerbrühe dienten, die etwa 1° B. stark war und in welcher 30 Kilogrm. Mitrowitzer Eichenholzextrat aufgelöst wurde. Diese Abtränkbrühe hatte eine Stärke von etwa 3 bis 3,5° B. Nachdem die fertigen Leder am 1. Februar gezogen waren, wurde die halbe, zum Versuche dienende Haut zum Trocknen aufgehängt, nachher genau gewogen und kam zur chemischen Untersuchung. — Die untersuchte halbe Haut von 7245 Grm. Weissgewicht wurde in drei Theile zerschnitten und diese Theile einzeln wieder gewogen. Die Zerlegung geschah in das Kernstück des Rückens, welches der Gerber als Croupon bezeichnet, in

den Hals und in die Bauch- und Seitentheile. Diese einzelnen Theile wurden wieder gewogen, wobei die Summe der Gewichte der Theile in Folge Wasserverlustes beim Zerschneiden um 138 Grm. niedriger war als das zuerst festgestellte Gewicht. Dieser Verlust von 138 Grm. ist in dem Verhältnisse, wie die einzelnen Theile die halbe Haut zusammensetzten, auf diese verrechnet und die direct gefundenen Gewichte entsprechend erhöht worden, so dass sich die Summe von 7245 Grm. wieder ergibt. Um bei der anderen Hälfte der Haut nach der Gerbung wenigstens annähernd dieselbe Theilung wieder vornehmen zu können, wurden entsprechend grosse Papierschnitte angefertigt und aufbewahrt. Die drei Blössenstücke, in welche die Haut zerschnitten war, wurden in Rahmen gespannt und zum Trocknen gebracht und gewogen:

| | Gewicht im nassen Zustande (Weissgewicht) | Lufttrockengewicht | Wassergehalt der lufttrockenen Stücke | Trockengewicht (bei 100° C. getrocknet) | Wassergehalt der nassen Blösse | Blössentrockensubstanz der nassen Blösse |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Proc. | Grm. | Proc. | |
| Croupon . . . . . | 3276 | 1270 | 18,10 | 1040,13 | 68,25 | 31,75 |
| Hals . . . . . . . . | 1753 | 611 | 18,33 | 499,00 | 71,54 | 28,46 |
| Bauch- und Seitentheile . | 2216 | 676 | 18,54 | 550,67 | 75,15 | 24,85 |
| | 7245 | 2557 | 18,27 | 2089,80 | 71,16 | 28,84 |

Die Wassergehalte in den verschiedenen Theilen ein und derselben Blösse sind also sehr ungleich. Die Trockensubstanz der Blössenhälfte besteht aus:

| | |
|---|---|
| Croupon . . . . . . | 49,80 Proc. |
| Hals . . . . . . . . | 23,87 |
| Bauch- und Seitentheile . | 26,33 |

In 100 Th. der Trockensubstanz sind enthalten:

| | Croupon | Hals | Bauch- und Seitentheile | Ganze Blössenhälfte |
|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Fett . . . . . . . . . . . | 0,26 | 0,19 | 0,43 | 0,28 |
| Mineralstoffe . . . . . . . . | 0,33 | 0,29 | 0,27 | 0,30 |
| Organische Hautsubstanz . . . | 99,41 | 99,52 | 99,30 | 99,42 |
| Stickstoffgehalt . . . . . . . | 17,77 | 17,83 | 17,67 | 17,76 |
| Stickstoffgehalt der fettfreien organischen Hautsubstanz . . . | 17,88 | 17,92 | 17,79 | 17,87 |

Die halbe Haut, welche mit der Partie gegerbt worden war, wog im Blössenzustande 7625 Grm. Nach der Gerbung und nachdem die halbe

**Haut lufttrocken war, wurde sie, wie früher die Blösse, in die drei Stücke zerlegt und gewogen:**

| | Gewicht der Lederstücke (lufttrocken) | Wassergehalt der lufttrockenen Lederstücke | Gewicht der Lederstücke (absolut trocken) |
|---|---|---|---|
| | Grm. | Proc. | Grm. |
| Croupon . . . . . | 2026,0 | 10,91 | 1805,0 |
| Hals . . . . . . . | 1162,0 | 10,54 | 1039,5 |
| Bauch- und Seitentheile | 1284,5 | 10,13 | 1154,4 |
| | 4472,5 | 10,59 | 3998,9 |

Somit:

| | |
|---|---|
| Blössengewicht (Weissgewicht) . . . | 7625,0 Grm. |
| Gewicht des lufttrockenen Leders (mit 10,59 Proc. Wasser) . . . . . . | 4472,5 „ |
| Gewicht des absolut trockenen Leders . | 3998,9 „ |

100 Gew.-Th. Blösse haben also 58,66 Gew.-Th. lufttrockenes und 52,45 Gew.-Th. absolut trockenes Leder bei der Gerbung geliefert. Die Trockensubstanz des Leders besteht aus:

| | |
|---|---|
| Croupon . . . . . . . . . | 45,14 |
| Hals . . . . . . . . . . | 26,00 |
| Bauch- und Seitentheile . . . | 28,86 |

Stickstoffgehalt der Ledertrockensubstanz im Mittel:

| Croupon | Hals | Bauch- und Seitentheile | Ganze Blössenhälfte |
|---|---|---|---|
| 9,94 | 9,43 | 8,52 | 9,40 |

Die Blösse enthielt in 100 Th. 28,84 Th. Hauttrockensubstanz und die letztere hatte einen Stickstoffgehalt von 17,78 Proc. Es sind demnach in den 28,24 Th. Hauttrockensubstanz 5,12 Th. Stickstoff enthalten. Die fettfreie organische Blössensubstanz enthielt 17,87 Proc. Stickstoff; es entsprechen demnach den 5,12 Th. Stickstoff 28,67 Th. fettfreier organischer Hautsubstanz. 100 Th. Blösse gaben 52,45 Th. trockenes Leder mit einem Stickstoffgehalt von 9,40 Proc.; 52,45 Th. Leder enthalten 4,93 Th. Stickstoff. Da 17,87 Th. Stickstoff 100 Th. fettfreier organischer Hautsubstanz entsprechen, so sind für 4,93 Th. Stickstoff 27,59 Th. fettfreier organischer Hautsubstanz in Rechnung zu stellen:

| | Organische Hautsubstanz | Stickstoff |
|---|---|---|
| In 100 Th. Blösse waren vorhanden . | 28,67 | 5,12 |
| In dem aus 100 Th. Blösse erhaltenen Leder wurden gefunden . . . . | 27,59 | 4,93 |

Auf Trockensubstanz umgerechnet würde obige Differenz einem Verluste von 3,77 Proc. organischer fettfreier Hautsubstanz entsprechen, die während des Gerbeprocesses zersetzt worden sind. Wenn der Verlust eine derartige Höhe erreicht, so muss man zugeben, dass hier in der That

Zersetzungen stattgefunden haben; allein dieselben sind viel geringer als bei Muntz, nach dessen Versuch mit Sohlleder der Verlust durch Zersetzung von Hautsubstanz die bedeutende Höhe von 8,6 Proc. der ursprünglichen Hautsubstanz erreichen soll. — Fasst man man die Resultate der drei Versuche nochmals zusammen, so ergibt sich für organisch fettfreie Hautsubstanz:

| | Organische fettfreie Hautsubstanz in dem aus 100 Th. organischer fettfreier Hautsubstanz hervorgegangenen Leder | Differenz in Procent der ursprünglichen Hautsubstanz | Gerbedauer |
|---|---|---|---|
| 1) Rossleder | 101,67 | + 1,67 | 100 Tage |
| 2) Kalbleder | 96,96 | — 3,04 | 77 „ |
| 3) Sohlleder | 96,23 | — 3,77 | 322 „ |
| Mittel für Ross- und Kalbleder | 99,32 | — 0,68 | — |

Beim eigentlichen Gerbeprocess, in den Farben, Versenken und Gruben, bei regelmässigem Gange der Gerbung entstehen also grössere Verluste durch Zersetzung von Hautsubstanz nicht. Die Analysen der einzelnen Theile der gegerbten Sohlhaut ergaben:

| | | Croupon | Hals | Bauch- u. Seitentheile | Ganzes Leder |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| Fett | | 0,19 | 0,35 | 0,26 | 0,25 |
| Mineralstoffe | | 0,76 | 0,73 | 1,13 | 0,87 |
| Durch Wasser extrahirbare organische Stoffe | Gerbende Stoffe | 4,77 | 4,44 | 4,94 | 4,73 |
| | Nichtgerbstoffe | 3,71 | 4,22 | 5,09 | 4,25 |
| Reine Ledersubstanz | | 90,57 | 90,26 | 88,58 | 89,90 |
| Zucker (als Traubenzucker berechnet) | | 0,39 | 0,29 | 0,39 | 0,36 |
| Stickstoffgehalt des Leders | | 9,94 | 9,44 | 8,52 | 9,40 |
| Die reine Ledersubstanz besteht aus: | Hautsubstanz | 55,59 | 52,62 | 47,88 | 52,59 |
| | Gerbstoff | 34,98 | 37,64 | 40,70 | 37,31 |

Die Menge der auswaschbaren Stoffe ist mit 8,98 Proc. nicht gerade sehr hoch, doch stellt sich die Menge derselben bei Sohlledern, die ganz nach dem alten Grubensystem hergestellt sind, häufig niedriger als hier gefunden wurde. Dieses erklärt sich dadurch, dass diese Sohlleder zuletzt im zweiten Satz mit einer verhältnissmässig starken Brühe abgetränkt wurden. Hinsichtlich der Durchgerbung und des dadurch bedingten Leder-

rendements ist das erzielte Resultat ein normales, wie man es in der Praxis häufig findet. Die Durchgerbung ist jedoch noch keine maximale, da bei unserem Sohlleder auf 100 Th. Hautsubstanz nur 79,94 Th. Gerbstoff entfallen, während Verf. durch frühere Versuche bewiesen haben, dass etwa 100 Th. aufgenommen werden können. Der Unterschied in der Durchgerbung bei den verschiedenen Theilen der Haut ist ziemlich bedeutend. Die Bauch- und Seitentheile sind am besten durchgegerbt, während der Croupon am wenigsten Gerbstoff aufgenommen hat; die Halstheile liegen hinsichtlich der Durchgerbung zwischen beiden und kommen dem durchschnittlichen Durchgerbungsgrade des ganzen Leders gleich. Wir können jetzt auch annähernd berechnen, wie viel Leder 100 Th. Blösse bei den verschiedenen Theilen gegeben haben. Addirt man in der obigen Zusammenstellung der Analysen die Zahlen für die organische Hautsubstanz, für das Fett und die Mineralstoffe, so erhält man annähernd richtig die Mengen der Blössentrockensubstanz, aus welchen 100 Th. trockenes Leder hervorgegangen sind. Da ferner die Wassergehalte der nassen Blösse bekannt sind, so kann man aus den Blössentrockensubstanzen die Weissgewichte berechnen und hieraus leiten sich die Lederrendements, bezogen auf 100 Th. Weissgewicht, ab. 100 Th. Blösse des Croupon enthielten 68,25 Proc. Wasser, des Halsstückes 71,54 Proc. und der Bauch- und Seitentheile 75,15 Proc.; der durchschnittliche Wassergehalt der ganzen Blösse betrug 71,16 Proc. Aus diesen Zahlen und den obigen Analysen folgt:

| | Croupon | Hals | Bauch- u. Seitentheile | Halbe Haut |
|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| In 100 Th. Leder sind Hauttrockensubstanz . . . . . | 56,54 | 53,70 | 49,27 | 53,71 |
| Dieser Hauttrockensubstanz entsprechen folgende Blössenmengen (Weissgewicht) . . . | 178,08 | 181,66 | 198,27 | 186,23 |
| 100 Th. Blössentrockensubstanz liefern Ledertrockensubstanz . | 176,87 | 186,22 | 202,96 | 186,19 |
| 100 Th. nasse Blösse (Weissgewicht) liefern Ledertrockensubstanz . . . . . . . . . | 56,16 | 53,00 | 50,44 | 53,70 |
| Lufttrockenes Leder (mit 15 Proc. Wasser) . . . . . . . . | 66,10 | 62,30 | 59,30 | 63,20 |

Diese Zahlen zeigen, dass die Wägungen der Praxis zu ganz falschen Resultaten führen können, wenn man aus ihnen auf den Durchgerbungsgrad schliessen will. Aus den Analysen hatte sich ergeben, dass die Bauch- und Seitentheile sehr viel stärker durchgegerbt sind als der Croupon und dass das Halsstück eine mittlere Durchgerbung zeigt, die sich so gross wie die Durchgerbung der halben Haut im Durchschnitt stellt. Aus obigen Zahlen (also wenn man wie in der Praxis das Leder-

rendement auf Weissgewicht bezieht) ergibt sich jedoch das umgekehrte Resultat, indem dabei der Croupon das höchste und die Bauch- und Seitentheile das niedrigste Ledergewicht ergeben. Wollte man nun hieraus schliessen, dass die Durchgerbung des Croupons eine höhere ist, so würde ein solcher Schluss, wie ihn die Praktiker aber sehr häufig ziehen, wenn sie nach dem Lederrendement den Gerbeerfolg beurtheilen, ein ganz falscher sein. Der Grund, warum der Croupon, welcher thatsächlich am schlechtesten durchgegerbt ist, auf Weissgewicht bezogen das höchste Rendement ergibt, liegt lediglich darin, dass dieses Leder im Blössenzustande den geringsten Wassergehalt hatte. Es ist dies also der sprechendste Beweis, dass bei den auf Weissgewicht bezogenen Lederrendements der Wassergehalt der Blösse das am meisten den Ausschlag gebende Moment ist. — 100 Th. Blösse mit 71,16 Proc. Wasser gaben 52,45 Th. Ledertrockensubstanz, oder aus 100 Th. Blössentrockensubstanz sind 181,87 Th. Ledertrockensubstanz hervorgegangen. Somit:

| | In 100 Th. Blössentrockensubstanz | In 181,87 Th. Ledertrockensubstanz | Bei der Lederbildung von der Blösse aufgenommen (+) oder abgegeben (—) |
|---|---|---|---|
| Fett | 0,28 | 0,45 | + 0,17 |
| Mineralstoffe | 0,30 | 1,58 | + 1,28 |
| Durch Wasser aus dem Leder auswaschbare Stoffe: Gerbende Stoffe | — | 8,60 | + 8,60 |
| Durch Wasser aus dem Leder auswaschbare Stoffe: Nichtgerbstoffe | — | 7,73 | + 7,73 |
| Organische fettfreie Hautsubstanz | 99,42 | 95,65 | — 3,77 |
| Gerbende Stoffe in der reinen Ledersubstanz | — | 67,86 | + 67,86 |
| | 100,00 | 181,87 | |
| Stickstoff | 17,76 | 17,10 | — 0,66 |
| Zucker (als Traubenzucker berechnet) | — | 0,65 | + 0,65 |

Das Blössenfett bleibt während des Gerbeprocesses in der Hauptsache unverändert. Auffallend ist bei diesem Gerbeversuch die Zunahme der Mineralstoffe, während bei dem Rossledergerbeversuche eine deutliche Abnahme, bei dem Versuche mit den Kalbfellen dagegen ein Gleichbleiben der Mineralstoffe stattfand. Die Mineralstoffmenge des Sohlleders ist übrigens eine solche, wie man sie bei geschwitzten Sohlledern häufig findet. Von der organischen Hautsubstanz ist eine geringe Menge durch Zersetzung verloren gegangen. Die Hautsubstanz hält eine gewisse grössere Menge Gerbstoff energischer zurück, während eine kleinere Menge davon durch Wasser aus dem Leder leicht ausgewaschen wird. Auf 99,42 Th. organischer fettfreier Hautsubstanz sind bei der Lederbildung hier im Ganzen 67,86 + 8,60 = 76,46 Th. Gerbstoff aufgenommen worden, es

haben demnach 100 Th. organische fettfreie Hautsubstanz 76,91 Th. Gerbstoff absorbirt. Da die Haut im Maximum etwa ihr gleiches Gewicht an Gerbstoff aufzunehmen vermag, so ist ersichtlich, dass die Haut mit Gerbstoff noch nicht gesättigt ist. — Obige Analysen geben auch die Möglichkeit, zu beurtheilen, wie weit es möglich ist, aus der Analyse eines Leders das von dem Gerber erzielte Lederrendement richtig zu berechnen. Es wurden die Lederrendements aus der Analyse berechnet unter der Voraussetzung, dass man überhaupt den Wassergehalt der Blösse kennt, was ja hier der Fall ist, und dass das Fett und die Mineralstoffe der Blösse bei dem Gerbeprocesse unverändert bleiben, sowie von der organischen Hautsubstanz der Blösse während des eigentlichen Gerbeprocesses nichts verloren geht. Beide Voraussetzungen sind streng genommen nicht ganz richtig, da die kleinen Fett- und Mineralstoffmengen der Blösse im Gerbeprocess geringen Veränderungen unterliegen und auch kleine Hautmengen durch Zersetzung verloren gehen. Das theoretische berechnete Lederrendement ist daher mit einem gewissen Fehler behaftet; dass dieser Fehler aber ein verhältnissmässig geringer ist, zeigt folgende Zusammenstellung für unser Sohlleder im Durchschnitt für das ganze Leder:

| | Durch den Gerbeversuch direct festgestellt | Aus der Analyse berechnet |
|---|---|---|
| 100 Th. nasse Blösse liefern lufttrockenes Leder (mit 15,00 Proc. Wasser) . . | 61,7 Th. | 63,2 Th. |

Man ersieht also, dass es annähernd möglich ist, aus der Analyse eines Leders das bei der Gerbung erzielte Lederrendement zu beurtheilen. Es ist unzweifelhaft, dass ferner die Analyse in Bezug auf Durchgerbung und Gerbeerfolg ein viel sichereres und richtigeres Urtheil abgeben lässt als die Blössen- und Lederwägungen, die der Gerber in der Praxis ausführt. Die letzteren können wegen der überaus schwankenden Wassergehalte der Blössen und Leder immer nur sehr zweifelhafte Resultate liefern.

Theorie der Gerbung. v. Schröder und J. Pässler[1]) streiten sich mit Knapp über die erwähnten Versuche. (J. 1892. 1072.)

Heureka- und Tenax-Riemenleder beschreibt W. Eitner[2]). Es wird u. a. nachgewiesen, dass man in rotirenden Gefässen mit Gerbstoffextracten concentrirterer Form als in ruhenden Geschirren auch ohne Anwendung von Elektricität rasch gerben kann und damit Leder erlangt, die für gewisse Zwecke sich gut, theilweise sogar vorzüglich eignen, wie man denn die Gerbung von Rossledern in rotirenden Gefässen mittels Extract, zumeist Quebrachoextract, schon lange vor Erscheinen des elektrischen Verfahrens Worms-Balé ausführte. Bei der Gerbung in rotirenden Gefässen zumeist in solchen, welche ganz gleich oder ähnlich wie

1) Dingl. 287 S. 43 u. 239.
2) Gerber 1893 S. 219.

die gewöhnlichen runden Walkfässer der Gerberei construirt sind, wird die Gerbstofflösung durch den Fall, welchen die Häute in dem Gefässe erleiden, in das Hautinnere gepresst, wo sie an das Fasergewebe ihren Gerbstoff abgeben kann und wodurch es möglich ist, in rascher Weise auch die im Hautinnern liegenden Fasern mit der Gerbstofflösung in Berührung zu bringen, sie anzufärben und damit auch anzugerben. Allerdings nur ein Angerben, welches je nach Concentration der verwendeten Gerbebrühen mehr oder weniger stark sein kann; jedoch ein Durchgerben des Kerns der Faser erzielt man bei dieser Art Gerbung in der kurzen Zeit in welcher selbe mit Nutzen anzuwenden ist, nicht und wenn man auch ganz bedeutende Quantitäten von Gerbstoff in die Haut zu bringen vermag.

Elektrische Gerbung. Versuche von C. K. Falkenstein ergeben nach B. Weiss[1]), dass die Anwendung des elektrischen Stromes in der Weise, wie dies bei den Verfahren von Worms & Balé, Groth und Anderen der Fall ist, bezüglich der Beförderung der Diffussionsvorgänge eine irrationelle ist, da nur ein äusserst geringer Theil des Stromes eine dahin zielende Wirkung ausüben kann, hingegen findet dabei ein merkbarer Verlust an Gerbstoff durch Zersetzung desselben statt.

Für die Herstellung von Opankenleder, welches auch in seinem äusseren Aussehen einem verfeinerten Geschmack entspricht, empfiehlt W. Eitner[2]) folgendes Verfahren. Die mittelschweren Häute im grünen Gewicht von 30 bis 40 Kilogrm. kommen zuerst in den Haaräscher und verbleiben in demselben 8 bis 10 Tage, bis sie gut lassen. Nach dem Haaren erhalten sie noch einen zwei- bis dreitägigen frischen Aescher, aus welchem sie gewässert, dann geschoren werden. Nach der Reinmacharbeit werden sie in eine Fichtenfarbe eingetrieben, welche keine frische Lohe erhalten hatte, da man diese in üblicher Menge zur Hälfte den zweiten Tag nach dem Eintreiben, die andere Hälfte davon den dritten Tag zusetzt. Eine zweite Farbe, in welche man die Häute umzieht, wird gleichfalls mit Fichtenlohe angestellt. Diese beiden Farben, welche man etwas sauer, durch Zugabe von auf kaltem Weg gewonnener Fichtensauerbrühe halten kann, haben zumeist den Zweck, die Blössen zu entkälken und die Narbe hell anzufärben; ersteres ist deshalb angezeigt, damit bei der schwachen Durchgerbung, welche die Häute erfahren sollen, die Farbe des Leders nicht leide, und dasselbe durch vielen rückständigen Kalk nicht spröde werde. Aus den zwei Angerbefarben zieht man die Häute um, und zwar kommen sie in eine Farbe, welche neben etwas Fichtenlohe das eigentliche für selbe bestimmte Gerbematerial enthält. In Bezug auf letzteres kann man sich für Knoppern oder für Japonica entscheiden, je nachdem man eine mehr bräunliche oder eine mehr gelbliche Farbe des Leders wünscht und je nachdem man, wenn der Farbton gleichgiltig ist, mit dem einen oder andern Material billiger erzeugt.

---

1) Gerber 1893 S. 161.
2) Gerber 1893 S. 184.

Da man das Opankenleder nur 6 Wochen in den stärkern Brühen hält, richtet man es so ein, dass dasselbe 3 Wochen in der untern und 3 Wochen in der obern Farbe bleibt. Vor dem Einbringen der Häute aus der zweiten Anfärbebrühe wird die untere Gerbfarbe, aus welcher die Häute in die obere Gerbfarbe überzogen wurden, ausgefischt und mit 2,5 Kilogrm. Fichtenlohe auf die Haut eingemacht und die Häute eingebracht. Nach 2 Tagen wird beim Aufschlagen der Häute für das Stück von dem letzteren 3/4 Kilogrm. Knoppernmehl, welches gröber vermahlen ist als jenes, mittels welchem man versetzt, in die Farbe gebracht, welche Gabe nach weiteren 2 Tagen wiederholt wird, worauf die Farbe noch 4 Tage in Wirkung bleibt. Nach dieser Zeit wird die Farbe ausgefischt und mit 2,5 Kilogrm. Fichtenlohe und 1,5 Kilogrm. Knoppernmehl für die Haut eingemacht, worauf die Farbe 8 Tage im Gang bleibt. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt, dann zieht man in die obern Farben um, in welchen alle 8 Tage 2 Kilogrm. Knoppern neben 2,5 Kilogrm. Fichtenlohe auf die Haut angewendet und im Ganzen ebenfalls dreimal frisch eingemacht wird. Das erste Einmachen in den obern Farben erfolgt in der Farbe, aus welcher man fertig gegerbtes Opankenleder herausgenommen hat, sie wird ausgefischt und gleich mit frischem Gerbmaterial angestellt. Dann werden die Häute im Wasser abgespült, abwelken gelassen, gestossen, dann wird die Farbe mit Leinöl abgeölt und zum Vertrocknen aufgehängt. Wenn die Leder gut überwelkt sind, muss nochmals gestossen werden, da bei diesem niedern Grad von Gerbung, welche die Leder haben, diese nicht flach bleiben, und da sie auch keine Appretur durch Walzen oder Hämmern zulassen, sich stark verziehen. Am besten würde das vollständige Austrocknen nach dem zweiten Stossen erfolgen, wenn man die Häute ähnlich wie Lackirhäute in Rahmen spannt und darin austrocknet.

Die Sohllederfabrikation der Zukunft bespricht W. Eitner[1]) ausführlich. Darnach muss, um das Sohlleder rationeller und billiger herzustellen, mit dem Princip, nach welchem dasselbe jetzt gegerbt wird, gebrochen werden. Hierbei erhalten die Häute eine Angerbung, durch welche ihr Fasergewebe so lose wird, dass sich zwischen dasselbe aus sehr concentrirten Lösungen grosse Mengen von Gerbstoff und deren Umwandlungsprodukte einlagern können, wodurch das Leder voller und steifer als Oberleder wird. Dieses Verfahren, welches nicht mehr zu den Verhältnissen der Neuzeit passt, muss mit folgendem vertauscht werden: Vorbereitung der Häute in der Angerbung darauf, dass die Fasern derselben befähigt sind, grössere Mengen beliebigen Gerbstoffes aus weniger starken Concentrationen als bisher in sich aufzunehmen und an sich zu binden. Beim Eichensohlleder muss die Angerbung in den Farben verlängert werden, bei den Terzen dagegen verkürzt; bei dem Farbengang des ersteren muss der Gerbstoff in erster Linie erhöht werden und dementsprechend die Säure, bei den Terzen muss zuerst der Säure-

1) Gerber 1893 S. 51 u. 123.

gehalt höher gebracht und diesem entsprechend etwas der Gerbstoffgehalt der Farben. In der Ausgerbung, muss bei Eichensohlleder das Gerbmaterial verstärkt, bei den Terzen dagegen abgeschwächt und nebstdem die nur bedingungsweise gut gerbenden Valonea und Knoppern ganz oder theilweise durch anderes Material ersetzt werden. — Man äschert jetzt das Sohlleder kurz und haart schon häufig aus warmem Wasser, in welches man die Häute aus dem Aescher gebracht, womit man nicht nur den Vortheil verbindet kurz äschern zu können, sondern man braucht auch hier weniger lang zu wässern, was immerhin seine Vortheile dort hat, wo man mit Wässern arbeiten muss, welche reich an Mikroorganismen sind. Für letzteren Fall empfiehlt sich sehr eine Desinfection des Wassers mit Creolin oder Kresolin, sonst verkürzt man das Wässern, wenn man mit Salzsäure entkälkt, was bei halbwegs günstigem Wasser ausreicht, um die Haut gesund in die Farben zu bringen. Das Entkälken mit Salzsäure soll unter allen Umständen vorgenommen werden, damit die schwellende Wirkung der Farben sofort nach dem Eintreiben beginnen kann, wie beim geschwitzten Leder. Dass man eine durch Kalk enthaarte Blösse mit Säure nicht schwellen dürfe, weil sonst das Leder schwammig wird, ist ein aus früherer Zeit stammendes Märchen, welches längst seine Widerlegung gefunden hat. Die Anfärbung und Gerbung, die nach dem Reinmachen der Blössen folgt, wird in 20 bis 24 Farben ausgeführt, wobei die Häute täglich in die nächst höhere Farbe umgezogen werden; in diese Farbe werden die Häute wo möglich eingehängt, sonst werden sie in diese eingelegt und tagsüber einmal aufgeschlagen. Die Brühe für diesen Farbengang wird besonders bereitet. Dieses erfordert die Anlage einiger Sauergruben und einiger Ectractionsgeschirre, wenn solche noch nicht vorhanden sind, welch letztere übrigens auch dann entfallen können, wenn die Sauergruben so liegen, dass man eine systematische Extraction gleich aus diesen weg vornehmen kann. In diesen Sauergruben kommt ein Gemische von 2 Th. frischer grob gemahlener oder fein gebrochener Fichtenrinde, 1 Th. Quebracholohe und 2 Th. gebrauchten Versetzzeuges aus den ersten Sätzen, welches mit lauwarmem Wasser und auch mit ausgebrauchter Farbenbrühe so weit abgetränkt wird, dass Alles gut durchfeuchtet ist und nichts trocken steht; die Grube wird dann mit einem Deckel zugedeckt und bleibt im Sommer 4, im Winter 6 Wochen stehen. Während dieser Zeit säuert das Material und kann dann extrahirt werden, indem man dasselbe entweder in die Extractionsgeschirre überwirft oder aber, dass man die Brühen direct aus den Sauergruben abzieht. Im letzteren Fall werden immer 4 solcher Sauergruben in die Extraction einbezogen, wo dann immer auf die älteste dieser 4 Gruben Wasser aufgegossen wird und dann die Brühe von einem aus dem anderen Geschirr gegen das frisch zur Extraction gelangende Geschirr hin, überpumpt wird. Von jedem frisch zur Extraction gelangenden Geschirr werden 3 Abzüge gemacht; die Brühe, welche auf dem ersten Abziehen erhalten wird, dient für das Anstellen der letzten Treibfarbe und zum Zubessern der anderen Treibfarben, der zweite Abzug dient zum Anstellen der Abtränkbrühe für

die ersteren Sätze, der dritte dagegen als Brühe, welche durch frische käufliche Extracte verstärkt wird, zum Abtränken der letzten Sätze. — Die Häute werden in die alte Farbe des beregten Farbenganges eingebracht und den ersten Tag einige Mal aufgeschlagen, wenn man Einhängegeschirre hat, andernfalls kann die erste Farbe auch getrieben werden: die Häute rücken jeden Tag um ein Geschirr nach aufwärts, d. h. sie werden umgezogen, bis sie den ganzen Gang, welcher aus 20 Farben zumindest bestehen soll, durchgemacht haben. Die letzte oberste Farbe wird stets mit frischer Sauerbrühe aus den erwähnten Sauergruben für jede Partie, welche die letzte Farbe erhalten soll, gefüllt, und kann eine Stärke bis 25° am Brühenmesser zeigen; die unteren Farben werden mit Brühe, welche man den oberen Farben entnimmt, nachgefüllt, während die oberen Farben Zusätze von frischer Sauerbrühe erhalten. In einem solchen Farbengang schwellen die Häute ungleich mehr als in den bisherigen und gerben sich auch in der dafür benützten Zeit von 3 Wochen viel besser und richtiger vor als jetzt in 7 bis 8 Wochen. Dort, wo man keine Hängefarben einrichten kann und die bisherigen Geschirre brauchen will, werden die Häute eingelegt und soll in diesem Fall in den Farben auch etwas Lohe, etwa 2 Kilogrm. für die Haut, und zwar halb Fichten- halb Quebracholohe gegeben werden, wo dann jeden 4. Tag ausgefischt und frische Lohe zugegeben wird. Es ist selbstredend, dass die Lohe hier nicht in allen Farben gleichmässig ausgezehrt wird, in den unteren schwächeren Farben wird dies besser geschehen als in den oberen stärkeren, das schadet aber nichts, da hier die Lohe zumeist nur für die bessere Separirung der in den Geschirren liegenden Häute dient und wird diese dann zur Extraction gebracht, wo sie genügend erschöpft wird, demnach ein Verlust an Material nicht zu befürchten ist. Die Ausgerbung in den Sätzen, welche nun zu folgen hat, beginnt mit einem kurzen Satz, den man auch Versenke nennen kann, hier wird für die mittlere Haut 6 Kilogrm. Fichten-, 2 Kilogrm. Quebracholohe gestreut und 14 Tage stehen gelassen. Abgetränkt wird, wenn Sauerbrühe vom ersten Abzug vorhanden ist, mit dieser, welche man mit Sauerbrühe vom zweiten Abzug ergänzt; durch Zusatz von etwa 1 Kilogrm. Eichenholzextract für die Haut, bringt man diese Brühe auf 20° Brühenmesser. Im zweiten Satz, welcher 3 Wochen steht, wird mit 7 Kilogrm. Fichten- und 3 Kilogrm. Quebracholohe gestreut und mit Brühe vom zweiten Abzug, die man mit 2 Kilogrm. Extract auf die Haut verstärkt, abgetränkt. Der dritte Satz erhält 7 Kilogrm. Fichten-, 3 Kilogrm. Quebracholohe und 3 Kilogrm. Valonea Streumaterial, in die Abtränkbrühe 3 Kilogrm. Eichenholzextract für die Haut; er bleibt 5 Wochen stehen. Zum vierten Satz endlich, womit mittlere Häute bis 40 Kilogrm. gut ausgegerbt werden, nimmt man 8 Kilogrm. Fichten-, 4 Kilogrm. Quebracholohe und 5 Kilogrm. Valonea in die Abtränkbrühe 4 Kilogrm. Eichenholzextract. Die Dauer dieses Satzes ist 7 Wochen. — Anfänge, in der veränderten Art der Terzengerbung, welche sich dem obigen Gang der Gerbung nähern, sind bereits in einigen Fabriken gemacht und beziehen sich diese Abänderungen zumeist

auf den reformbedürftigsten Theil der ersteren, nämlich auf den Farbengang. Derselbe wird bereits in Extractfarben ausgeführt, wo die Häute jeden zweiten Tag umgezogen werden und in stärkere Farben gelangen. Diese Farben werden jedoch mit süssen Extracten, welche man sich durch warme Auslaugung von Fichten- und Eichenlohe unter Zusatz von frischem schweren Gerbstoff wie Myrobalanen bereitet, angestellt. Die Endfarben bei diesem Gang werden mitunter sehr stark, bis über 30°, wobei auch die Zeit der Angerbung länger währt, als oben vorgeschrieben ist. Die Häute kommen aus diesen Farben sehr stark gegerbt heraus, doch sind sie nicht geschwellt und bedürfen zur weiteren Ausgerbung ebenfalls sehr starken Versetzzeug, weil nach den starken Farbbrühen ein schwächerer Zeug nicht angreifen würde. Diese Sohlleder sind zwar besser als die nach alter Methode gegerbten, geben auch höheres Gewicht, doch ist ihre Herstellung keine billige. — In einer anderen Gerberei wird ein Farbengang benützt, in welchem die Farben mit blos auf kaltem Weg erzeugter Fichten- und Myrobalanenbrühe verstärkt und die Häute gleichfalls jeden zweiten Tag umgezogen werden, in der Dauer von 4 Wochen. Nun wird in Fichtenlohe versenkt und mit Sauerbrühe vom Versetzzeug gemischt mit obiger Brühe die Versenke gestellt. Hier stehen die Häute 14 Tage. Im ersten Satz wird Fichtenrinde mit wenig Valonea gemischt gestreut und mit Versetzsauerbrühe, der Eichenholzextract zugesetzt ist, abgetränkt. Der zweite Satz enthält etwas Fichtenlohe und mehr Valonea und Eichenholzextract. Der dritte und eventuell ein vierter Satz bei schweren Häuten werden pur mit Valonea und Myrobalanen versetzt. Diese Methode ist schon viel rationeller als die frühere und nähert sich mehr der von E. angegebenen Vorschrift, welche vorläufig nur typisch gegeben ist, da selbe in den Details der Ausführung Aenderungen zulässt, z. B. in der Herstellung der sauren Farben für die Schwellung. Wichtig dabei ist: 1. Schonung der Haut beim Aescherprocess. 2. Möglichst vollständige Entkälkung der Blösse. 3. Angerbung in einem kurzen Farbengang, bei welchem der Gehalt der Farbbrühe sowohl im Gerbstoff als an Säure fortschreitend steigt, bei raschem Ueberziehen der Häute in die nächstfolgenden Farben. 4. Benützung von wenigstens 20 sauren Schwellfarben, in welchen das Gerbematerial zum grössten Theil durch kalte Extraction aus Fichten- und Quebracholohe gewonnen ist. 5. Vermehrung der Anzahl der zu gebenden Sätze, dagegen Verkürzung der Dauer derselben. 6. Abschwächung des jetzt üblichen zu starken Gerbematerials besonders in den ersten Sätzen durch Fichten- und Quebracholohe. 7. Verwendung von Eichenextract zum Abtränken der Sätze und allmähliches Verstärken des Gerbematerials in den Sätzen desselben.

Das Gerbevermögen einiger Thransorten untersuchte W. Eitner[1]). Bei den Gerbeversuchen war das mit Haithran gegerbte Fell hart und steif, liess sich nicht aufstollen und lieferte beim Kochen Leim. Nach der Brut hatte es sich nicht verfärbt, sondern

1) Gerber 1893 S. 255.

blieb hell, es absorbirte hier die Blösse auch weniger Thran als die andern Blössen. Der Robbenthran gerbte gut, das Fell war in allen Partien selbst in dem dickern Kopf egal weich, der Griff des Leders ist etwas holzig. Den besten Erfolg lieferte der Dorschthran, welcher ein gares weiches und mildes Leder ergab; er verfärbte in der Brut am besten, wodurch das Leder am raschesten und am meisten dunkel wurde. Durch den Walthran wurde das Leder zwar gegerbt, doch hat es eine gewisse Steifheit, welche es sumachgarem Leder ähnlicher macht als sämischgaren; es lässt sich fast nicht stollen, es blieb auch hell, da es sich beim Gerben und in der Brut wenig verfärbte. Nachstehende Tabelle (s. S. 1161) zeigt die wichtigsten Zahlenergebnisse.

Das Salz in der Weissgerberei bespricht W. Eitner[1], — desgl. den Alaunausschlag[2].

Das Schaben der Narbe beim Sohlleder beschreibt W. Eitner[3].

**Leim.** Leimarin, eine haltbare und geruchfreie Leimgallerte, erhält man nach E. Brand (D. R. P. Nr. 71488) durch Zusatz von Borax und Potasche. 60 Kilogrm. Borax in 100 Kilogrm. Wasser gelöst, werden in siedendem Zustande 4 Kilogrm. 90proc. calcinirter Potasche zugesetzt, das Ganze aufgekocht und dann 1450 Kilogrm. siedend heissen Leimwassers, welches mittels einer Senkwaage 12° zeigt, unter stetem Umrühren zugesetzt.

Zur Herstellung von Leimtafeln lässt F. A. Wolff (D. R. P. Nr. 69463) Leimlösung auf einen endlosen, in langsamer Bewegung befindlichen Kanal ausfliessen und bringt durch Zufuhr gekühlter oder gewöhnlicher Luft zu rascherem oder ohne besondere Luftzufuhr zu langsamerem Erstarren, worauf die entstandenen Tafeln von dem sich bewegenden endlosen Kanal abgelöst und ohne Weiteres getrocknet werden können.

Luftblasen im Tafelleim kann man nach E. Bergmann[4] durch langsames Trocknen vermeiden.

Zur Werthbestimmung des Leimleders bringt Gantter[5] 100 Kilogrm. der Probe mit 1 Liter Wasser in eine Abdampfschale, setzt einige Tropfen Natronlauge zu, um die Lösung zu beschleunigen und kocht, bis diese vollständig erreicht ist. Die Flüssigkeit bringt man in einem geeigneten Gefäss genau auf 2 Liter und lässt 10 Stunden lang absitzen. Von der geklärten Lösung dampft man 20 Kubikcentim. = 1,000 Grm. Substanz zur Trockne, trocknet bei 105°, wägt den Rückstand und bestimmt dessen Asche. Man erhält so den aschenfreien Rohleim. Weitere 10 Kubikcentim. bringt man in einen 100 Kubikcentim. fassenden Kolben, verdünnt zunächst mit etwa 30 Kubikcentim.

1) Gerber 1893 S. 173.
2) Gerber 1893 S. 196.
3) Gerber 1893 S. 147.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 141.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1893 S. 414.

| Thransorten | Blössengewicht bei einem Wassergehalt von 10 Proc. in Grammen | Menge des verbrauchten Thrans in Grammen | Gewicht des erhaltenen entfetteten Leders bei 10 Proc. Wassergehalt in Grammen | Gewicht des erhaltenen Dégras wasserfrei in Grammen | Gewichtsveränderung der Blösse durch die Gerbung in Procenten der Blösse | Absolute Gewichtszunahme des Materials in Grammen | Nebige Gewichtszunahme in Procenten der Thranmenge ausgedrückt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Haithran . . . | 172,5 | 148 | 167,7 | 153,8 | —2,8 | 1 | 0,7 |
| Robbenthran . . | 198,2 | 199,5 | 210,8 | 192 | +6,3 | 5,1 | 2,55 |
| Dorschthran . . | 100,0 | 105,5 | 110,7 | 101,9 | +10,7 | 7,1 | 6,73 |
| Walthran . . . | 121,1 | 97 | 124,4 | 95,6 | +2,7 | 1,9 | 1,96 |

Die Untersuchung der übrigen Thrane und des abgeschiedenen Dégras ergab:

| | Brechungs-Exponent | | In Petroleumäther unlösliche Fettsäuren | | Säurezahl | | Verseifungszahl | | Acetylzahl | | Jodzahl | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ursprüngliches Fett | Dégras | ursprüngliches Fett | Dégras | ursprüngliches Fett | Dégras | ursprüngliches Fett | Dégras | ursprüngliches Fett | Dégras | ursprüngliches Fett | Dégras |
| Haithran . . . . | 1,473 | 1,475 | 0,9 | 1,7 | 7,05 | 8,4 | 157,2 | 143,2 | 45,1 | 45,2 | 90,0 | 82,4 |
| Robbenthran . . . | 1,476 | 1,479 | 2,7 | 14,4 | 6,13 | 26,1 | 193,8 | 190,5 | 25,6 | 47,9 | 96,5 | 68,4 |
| Robbenthran, Fettsäuren . . . . | | | 3,0 | 15,5 | | | | | | | | |
| Dorschthran . . . | 1,475 | 1,478 | 0,9 | 19,4 | 13,58 | 28,3 | 187,9 | 183,4 | 19,4 | 28,3 | 148,0 | 100,5 |
| Dorschthran, Fettsäuren . . . . | | | 1,2 | 18,4 | | | | | | | | |
| Walthran . . . . | 1,475 | 1,476 | 3,4 | 6,2 | 10,61 | 10,6 | 190,4 | 181,5 | 14,1 | 22,1 | 85,0 | 71,0 |

Wasser, neutralisirt mit Essigsäure, setzt dann so lange Tanninlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, schüttelt um und füllt zu 100 Kubikcentim. auf. Diese Lösung, welche die nicht fällbaren Leimbestandtheile, den „Nichtleim", nebst dem geringen Ueberschuss des Tannins enthält, filtrirt man durch ein trocknes Faltenfilter, setzt zu dem Filtrate eine genügende Menge Hautpulvers, um das Tannin zu fällen, und lässt 10 Stunden lang stehen. Wenn die Lösung nach dieser Zeit keine Tanninreaction mehr zeigt, wird sie filtrirt und in 50 Kubikcentim. davon = 0,500 Grm. Substanz die aschenfreie Trockensubstanz bestimmt; multiplicirt man diese mit 2 und zieht sie von dem gefundenen Gewicht des aschenfreien Rohleims ab, so erhält man die Menge des reinen Leims.

Die Prüfung des Tafelleims bespricht R. Kissling[1]. Zur Bestimmung der Klebfähigkeit wurden 100 Grm. Leim in einem Becherglase mit 300 Grm. Wasser übergossen und zur Aufquellung über Nacht stehen gelassen. Dann erfolgte Erwärmung der Leimgallerte im Wasserbade auf 100°, wobei das Becherglas mit einer Uhrschale bedeckt gehalten wurde. Nach Herstellung einer gleichmässigen Leimlösung fand das Zusammenleimen der Versuchshölzer in der Weise statt, dass die betreffenden beiden Hirnflächen in die Lösung hineingetaucht und dann sofort auf einander gepresst wurden. Die überschüssige Leimlösung wurde mit einem nassen Lappen von der Umgebung der Leimfuge abgewischt. Die zusammengeleimten Hirnflächen bezw. die zwischen denselben befindliche Leimschicht wurde zunächst während 24 Stunden einem Druck von 10 Kilogrm. ausgesetzt; nach weiteren 48 Stunden, während welcher Zeit die Hölzer ohne Pressung in einem trockenen Raume aufbewahrt wurden, fand der Zerbrechungsversuch statt. Der zusammengeleimte Stab wird mittels Schraubzwinge dergestalt auf einem Tische festgeschroben, dass die Leimfuge um 10 Millim. über den Tischrand hinaussteht. Genau 200 Millim. von der Leimfuge entfernt befindet sich der Angriffspunkt der zerbrechenden Kraft, also im vorliegenden Falle der Aufhängepunkt der zu belastenden Schale. Die Belastung beginnt mit 5 Kilogrm. und wird nach Verlauf je einer Minute um je 1 Kilogrm. erhöht, bis der Bruch eintritt. Die auf 1 Quadratcentim. verleimte Fläche bezogene Bruchfestigkeit f wurde nach der Formel $f = \frac{p\,l}{h^3 : 6}$ berechnet (p = Gewicht, l = Länge des Hebelarmes, d. h. Entfernung des Angriffspunktes der Kraft von der Leimfuge = 20 Centim. und h = Höhe [und Breite] der verleimten Fläche = 2 Centim.). Es kamen 6 Paare mit den Buchstaben a bis f bezeichnete Hölzer zur Anwendung, welche mit sauber abgeschliffenen Hirnflächen versehen waren. Die Hölzer wurden wiederholt benutzt; die anhaftende Leimschicht wurde nach dem Gebrauche durch Abwaschen mit heissem Wasser entfernt, und die Hirnflächen mit Fliesspapier wieder

1) Chemztg. 1893; gef. einges. Sonderabdr.

trocken gemacht; die gereinigten Hölzer lagerten dann, bevor sie wieder in Benutzung genommen wurden, erst einige Tage im Versuchsraume. Noch sei bemerkt, dass vor dem Abschleifen der Hirnflächen eine Sättigung der Poren mit Leimlösung stattgefunden hatte, so dass also bei den vorliegenden Versuchen ein Eindringen der zu prüfenden Leimlösungen in die Holzporen nicht oder doch nur in unbedeutendem Maasse vor sich gehen konnte. Die Versuchs-Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| Leimsorte | Laufende Nummer | Preis für 100 kg in Mark | Bruchfestigkeit k/qc: Versuch Nr. 1 | Holzpaar | Versuch Nr. 2 | Holzpaar | Versuch Nr. 3 | Holzpaar | Versuch Nr. 4 | Holzpaar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lederleime | 1 | 92 | 165 | a | 120 | b | 135 | a | 225 | b |
| | 2 | 80 | 165 | a | 105 | b | 255 | e | 165 | f |
| | 3 | 55 | 150 | a | 135 | b | 120 | c | 135 | d |
| | 4 | ? | 120 | f | 180 | e | 180 | f | — | — |
| Mischleime | 5 | 60 | 135 | e | 135 | f | 105 | e | 135 | f |
| | 6 | 55 | 180 | a | 210 | b | — | — | — | — |
| Knochenleime | 7 | 50 | 165 | e | 195 | f | — | — | — | — |
| | 8 | 45 | 180 | c | 150 | d | — | — | — | — |
| | 9 | 44 | 120 | c | 195 | d | 105 | c | 105 | d |
| | 10 | 41 | 150 | c | 255 | d | — | — | — | — |

Gesteht man also den obigen Versuchen eine beschränkte Beweiskraft zu, so folgert, dass die untersuchten Leimsorten bezüglich ihrer Klebkraft keine nennenswerthen Unterschiede aufweisen. — Zur Bestimmung des Quellungsvermögens wurde die auf einem feinmaschigen Drahtnetze liegende Leimtafel völlig unter Wasser getaucht, worauf dann der Verlauf des Quellungsvorganges durch 24stündliche Wägung des aufgenommenen Wassers verfolgt wurde. Vor jeder Wägung liess man die Leimtafel erst eine Viertelstunde lang abtropfen. 100 Grm. Leim nehmen Grm. Wasser auf in Stunden:

| | Laufende Nummer | Preis für 100 kg in Mark | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 | 144 | 168 | 192 | 226 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lederleime | 1 | 92 | 134 | 221 | 297 | 368 | 441 | — | 518 | 547 | — |
| | 2 | 90 | 174 | — | 340 | 400 | 436 | 477 | 490 | — | — |
| | 3 | 80 | 218 | 332 | 448 | 525 | — | 657 | 679 | 703 | 723 |
| Knochenleime | 4 | 43 | 168 | 262 | 335 | 368 | — | 452 | 424 | — | — |
| | 5 | 40 | — | 302 | 366 | 416 | — | 498 | 518 | — | — |

Es sei noch bemerkt, dass die Versuche nicht eher unterbrochen wurden, als bis sich der Leim derartig mit Wasser gesättigt hatte, dass die Tafel den Zusammenhalt verlor. Aus den vorstehenden Zahlen wird ersichtlich, dass sich aus dem Quellungsvermögen einer Leimsorte irgend welcher Schluss auf ihre sonstigen Eigenschaften nicht wohl ziehen lässt, insbesondere sind die diesbezüglichen Unterschiede zwischen Leder- und Knochenleimen, wenn überhaupt vorhanden, so gering, dass

ihnen keine Bedeutung zuerkannt werden kann. — Auch die Eigenschaft der Gallertbildung ist zur Beurtheilung der Güte des Tafelleimes in der Weise benutzt worden, dass man die Consistenz, die Festigkeit der, einen bestimmten Wassergehalt besitzenden, Leimgallerten ermittelt und diejenige Leimsorte für die beste erklärt, deren Gallerte die grösste Festigkeit aufweist. 100 Grm. Leim lässt man im bedeckten Becherglase in 300 Grm. destillirten Wassers über Nacht aufquellen, erwärmt dann kurze Zeit im Wasserbade und stellt die so hergestellte Leimlösung zum Abkühlen bei Seite. Bevor die Gallerte auf ihre Festigkeit geprüft wird, soll dieselbe etwa 20 Stunden einer Temperatur von annähernd 20° und mindestens 4 Stunden einer solchen von genau 2[illegible] ausgesetzt werden. Die Festigkeitsprüfung erfolgt nun ganz ebenso wie bei den Maschinenfetten; je nach der ungefähren Beschaffenheit der Gallerte lässt man entweder den Messing-, Zink- oder Glasstab bis zur Marke einsinken. Die hierzu verbrauchte Zeit gibt ein Maass ab für die Zähfestigkeit der Gallerte. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Ziffern sind als Verhältnisswerthe zu betrachten; dieselben sind in folgender Weise berechnet. Nahm das Einsinken des Messingstabes 850 und mehr Secunden in Anspruch, so wurde die Gallertfestigkeit mit der Zahl 100 bezeichnet. Betrug die während des Einsinkens des Glasstabes verstrichene Zeit weniger als eine Secunde, war also die Gallerte noch ganz flüssig, so wurde die Festigkeit mit 0 bezeichnet. Da nun unter gleichen Versuchsbedingungen der Zinkstab etwa 150 Mal so schnell einsinkt wie der Glasstab, und der erstere etwa die doppelte Zeit wie der Messingstab zum Einsinken braucht, so wurden die zwischen 0 und 100 liegenden Festigkeitszahlen nach folgender Scala berechnet:

| | Glasstab | Zinkstab | Messingstab |
|---|---|---|---|
| Dauer des Einsinkens in Secunden | 1 bis 150 | 1 bis 600 | 1 bis 850 |
| Verhältnisszahlen . . . . . . . | 1 „ 15 | 15 „ 45 | 15 „ 100 |

Wie man sieht, ist diese Berechnungsart eine durchaus willkürliche, aber man erhält auf diese Weise Zahlen, welche die Unterschiede in der Gallertfestigkeit der untersuchten Proben mit befriedigender Deutlichkeit zum Ausdruck bringen:

| Leimsorte | Laufende Nummer | Preis für 100 kg in Mark | Relative Gallertfestigkeit |
|---|---|---|---|
| Lederleime . . | 1 | 90 | 50 |
| | 2 | 80 | 25 |
| | 3 | 75 | 100 |
| | 4 | 70 | 100 |
| Mischleime . . | 5 | 55 | 0 |
| | 6 | 55 | 3 |
| Knochenleime . | 7 | 50 | 5 |
| | 8 | 45 | 2 |
| | 9 | 43 | 22 |
| | 10 | 41 | 24 |

Abgesehen von der, übrigens auch in ihren sonstigen Eigenschaften minderwerthigen Leimsorte Nr. 2, besitzen demnach die Lederleime

eine erheblich grössere Gallertfestigkeit als die Knochenleime. — Aus Vorstehendem ergibt sich also, dass bezüglich des Kleb- und des Quellungsvermögens zwischen Leder- und Knochenleimen keine irgendwie in Betracht zu ziehende Unterschiede bestehen, dass aber bezüglich der Gallertfestigkeit der Lederleim dem Knochenleime erheblich überlegen ist. Was den Werth dieser letzteren Eigenschaft des Leimes für die Praxis betrifft, so kommt derselbe besonders bei der Fassverleimung zur Geltung, denn je grösser die Gallertfestigkeit der verwendeten Leimsorte, um so widerstandsfähiger ist die das Fass auskleidende Leimschicht. Fasst man die Vorzüge, welche den Lederleim vor dem Knochenleime auszeichnen, kurz zusammen, so gelangt man zu dem Schlussergebnisse, dass der erstere einen erheblich angenehmeren Geruch, durchschnittlich einen weit geringeren Gehalt an Fettstoffen und freien flüchtigen Säuren, sowie eine grössere Gallertfestigkeit besitzt als der Knochenleim. Bezüglich des Wasser- und Aschengehaltes, sowie des Kleb- und Quellungsvermögens zeigen die beiden Leimsorten dagegen keine wesentlichen Unterschiede.

## Dünger, Abfall.

Zur Herstellung von Dünger werden nach Fr. Dräger (D. R. P. Nr. 67 773) thierische Abgänge aller Art (Fäcalien, Abfälle der Schlachthäuser und Abdeckereien, Abfälle der Räucheranstalten u. s. w.) nach Zusatz von gebranntem Kalk der Einwirkung von überhitztem Dampf oder der trockenen Destillation unterworfen, wodurch das Ammoniak aus ihnen ausgetrieben wird. Letzteres dient zur weiteren Umwandlung der Rückstände. Die Rückstände werden mit alkalischen Basen und Phosphaten, ferner mit nassem Thon, Lehm, Seeschlick oder Kleierde vermischt und zu einer rissigen teigartigen Masse vorgetrocknet, durch welche obiges Ammoniak und ozonisirte Luft geleitet wird. Hierdurch oxydirt sich angeblich das Ammoniak zu Salpetersäure, welche die vorgelegten Basen und Phosphate zu salpeter- und phosphorsauren Pflanzennährsalzen umsetzt.

Conservirungsmittel des Stalldüngers. Versuche von H. Immendorff[1]) führten zu folgenden Schlüssen:

1. Die Eigenschaft des Gypses in stickstoffhaltigen organischen Stoffen, welche der fauligen Gährung unterliegen, ammoniakbindend zu wirken, wird wesentlich unterstützt und gesteigert durch die Anwesenheit ausreichender Mengen von freier Phosphorsäure und Monocalciumphosphat, also durch die sog. wasserlöslichen Phosphorsäuren.

2. Die Anwesenheit von Tricalciumphosphat und dann auch von Dicalciumphosphat (auch secundäres Calciumphosphat, citratlösliche Phosphorsäure, bodenlösliche Phosphorsäure und Präcipitat-Phosphorsäure genannt) ist von keinem Einfluss auf die Fähigkeit des Gypses, Ammoniak zu binden. Das Dicalciumphosphat spielt keine Rolle als Ammoniaküberträger.

---

1) Journ. f. Landw. 41 S. 1.

3. Der Superphosphatgyps verliert während seiner Verwendung als Einstreumittel dadurch etwas an Werth, dass die wasserlöslichen Phosphorsäuren in die citratlösliche Form übergeführt werden. Dieser Werthverlust ist aber verschwindend klein gegen den Nutzen, welchen seine Anwendung im Gefolge hat.

4. Die Entwickelung freien Stickstoffs lässt sich durch möglichste Einschränkung der Durchlüftung (also durch rationelle Stallmistpflege) nicht allzuschwer verhüten. Die phosphorsäurehaltigen Gypse scheinen auch, eben vermöge ihres Phosphorsäuregehalts, hindernd auf solche Vorgänge einzuwirken, welche eine Bildung elementaren Stickstoffs zur Folge haben. Bei Anwesenheit dieser Stoffe treten selbst bei energischer Durchlüftung keine Stickstoffverluste durch Freiwerden des Elementes ein.

5. Die Stassfurter Abraumsalze wirken, wie bekannt, conservirend auf den Stallmist, und zwar in folgender Weise: Viele Gährungen werden unterdrückt, andere erstrecken sich über längere Zeiträume; die Ammoniakgährung wird nicht verhindert, aber sie tritt später ein, verläuft langsamer und lässt häufig geringere Mengen von Ammoniak entstehen, als ohne Zusatz dieser Salze entstanden wären. Wie ein Versuch zeigt, kann aber doch noch Ammoniak entweichen, selbst wenn reichliche Mengen Kainit zugegen sind, und ausserdem scheinen diese Salze die Entbindung freien Stickstoffs geradezu zu unterstützen.

Abgesehen von der Eigenschaft, die organische Substanz sehr gut zu conserviren und den Stallmist an Kali und Magnesia anzureichern, hat der Kainit nichts, was ihn zur Stallmistconservirung empfehlenswerth macht, besonders da noch darüber Klage geführt wird, dass bei seiner Verwendung die Hufe der Thiere angegriffen werden, und dass eine Düngung mit so behandeltem Stalldünger bei gewissen Früchten nachtheilig wirkt. Eine Zumischung von Carnallit dürfte dieselben Erscheinungen hervorrufen wie die Beigabe von Kainit.

6. Sehr gut hat sich ein Zusatz von Kainit zum Superphosphatgyps bewährt. Die organische Substanz des Gährmaterials wurde in relativ geringem Maasse zerstört; es wurde weiterhin nicht allzuviel Ammoniaksalz gebildet und jeder Ammoniakverlust vermieden. Eine Entbindung freien Stickstoffs fand nicht statt. Hiernach würde sich empfehlen, wenn Kainit oder Carnallit Verwendung finden sollen, stets Superphosphat beizumischen, da diese letzte Zugabe die schädlichen Wirkungen der Stassfurter Salze zu compensiren scheint.

7. Beimischung von kohlensaurem Kalk zu gährenden, stickstoffhaltigen organischen Stoffen lässt fast immer starke Ammoniakgährung und grosse Verluste durch Verflüchtigung von Ammoniak entstehen.

Stickstoffentbindung bei der Fäulniss findet nach H. B. Gibson[1]) thatsächlich statt.

Der Stickstoffverlust des Stalldüngers im Stall lässt sich nach A. Müntz und A. Ch. Girard[2]) am besten durch Zusatz von Torfmull oder humusreiche Erde vermindern.

Abortstoffe. Nach E. Pfuhl[3]) enthalten die Abgänge Typhuskranker fast immer Typhusbacillen. Bei einer näher besprochenen Epidemie war die Krankheit übertragen durch Verstäubung der mit Typhusdejectionen verunreinigten oberflächlichen Bodentheile und deren Verbreitung durch den Wind, sowie durch Verunreinigung des Trinkwassers mit Typhusausleerungen. (Darnach erscheint die Ausbreitung von Abortstoffen auf den Feldern in der Nähe von Wohnungen in der jetzigen barbarischen Weise doch recht bedenklich, ganz abgesehen von den schweren Belästigungen durch den Gestank.)

1) Americ. Chem. Journ. 15 S. 12.
2) Compt. rend. 116 S. 108.
3) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 1.

Wirkung von Torfmull auf Cholerabakterien. A. Stutzer und R. Burri[1]) finden, dass Torf zwar Reinkulturen von Cholerabacillen bald abtödtet, da aber kohlensaures Ammon die Entwicklung derselben begünstigt, so ist eine Zerstörung der Cholerabakterien in Fäces nur dann zu bewirken, wenn man das kohlensaure Ammoniak beseitigt und die Erzeugung neuer Mengen von Ammoncarbonat aus den Fäces und dem Urin mit Gewalt unterdrückt. Die Bakterien der Fäcalien sind im Stande, ein Gemenge von Fäces mit Urin sehr bald in der Weise zu ändern, dass dasselbe für das Wachsthum der Cholerabakterien äusserst günstig ist. Fernere Versuche ergaben, dass gewisse Bakterien des Torfes eine Zersetzung des Urins unter Bildung von Ammoniumcarbonat einleiten, und der Zusatz von Torf zu Fäcalien die Fortpflanzung der Cholerabakterien begünstigt. Es ist daher unbedingt nöthig, einem Gemisch von Fäcalien mit Torf soviel Säure zuzusetzen, dass nicht nur die Cholerabakterien, sondern auch diejenigen Bakterien getödtet werden, welche aus dem Harn kohlensaures Ammoniak erzeugen.

Das Verhalten der Cholera- und Typhusbakterien im Torfmull untersuchten C. Fränkel und E. Klipstein[2]). Sie betonen mit Recht, dass das Schwemmsystem unter allen Umständen das vollkommenste Verfahren der Städtereinigung ist, und dass daher, wo es die Verhältnisse irgend zulassen, nur dieses anzuwenden sei. Die Versuche mit Torfmull und Reinkulturen von Cholerabakterien ergaben, dass sterilisirter Torf Keime in einigen Stunden absterben lässt, wurde aber Urin zugesetzt, so waren sie noch nach 14 Tagen lebensfähig; Typhuskeime waren meist widerstandsfähiger. Wenn Verf. meinen, besonders mit Schwefelsäure versetzter Torfmull habe erhebliche Desinfectionskraft, das Torfmullverfahren sei daher da empfehlenswerth, wo das Schwemmsystem nicht ausführbar sei, so gehen sie entschieden viel zu weit. Das Arbeiten mit sterilisirtem Torfmull im Laboratorium und die Verhältnisse eines Torfabortes sind doch nicht zu vergleichen.

Die Desinfection leicht zersetzbarer Flüssigkeiten, wie Jauchen, Fabrikwässer u. s. w. durch die in den schweren Produkten der trockenen Destillation organischer Körper enthaltenen wasserlöslichen Stoffe geschieht nach H. Nördlinger (D.R.P. Nr. 70578) dadurch, dass die schweren Destillate mit leichteren Oelen zu einer Mischung oder Lösung, die leichter ist als die zu desinficirende, gemengt werden, um nach dem Ueberschichten der letzteren ein langsames Durchdringen derselben mit den wirksamen Stoffen zu ermöglichen. (Vgl. S. 540.)

Die Praxis der Desinfection bespricht R. Traugott[3]). Als Ersatz für Sublimat und Carbolsäure empfiehlt er Wasserstoffsuperoxyd; beachtenswerth ist auch Jodtrichlorid.

1) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 453.
2) Zeitschrift f. Hygiene 15 S. 333.
3) Zeitschrift f. Hygiene 14 S. 427.

Stickstoffbindung. Die knöllchenbesitzenden Leguminosen werden nach F. Nobbe und E. Hiltner[1]) durch Bakteroiden befähigt, den freien atmosphärischen Stickstoff für sich zu verwerthen.

Stickstoffbindende Mikroorganismen. Nach Versuchen von Berthelot[2]) vermögen nur gewisse der im Boden vorhandenen Mikroben Stickstoff auf die organischen Nährmittel zu übertragen. Die Ernährung der Mikroorganismen kann nicht durch den Kohlenstoff und Wasserstoff, die aus dem Zerfall des atmosphärischen Wassers und Kohlendioxyds hervorgehen, bewirkt werden, sondern hängt mit dem Zerfall gewisser kohlenwasserstoffhaltiger Stoffe zusammen; letztere würden daher im Erdboden allmählich völlig aufgebraucht werden, wenn sie nicht durch die Vegetation der chlorophyllhaltigen Pflanzen ersetzt würden; die stickstoffbindenden und die kohlenstoffbindenden Organismen unterstützen sich also gegenseitig in ihrer Wirksamkeit.

Bindung von Stickstoff durch die Pflanzen. G. Ville[3]) behauptet, schon im J. 1853 die Bindung des atmosphärischen Stickstoffes durch Pflanzen, bes. durch Kresse bewiesen zu haben.

Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffes wird nach S. Winogradsky[4]) durch einen Bacillus bewirkt, der näher beschrieben wird.

Die Salpeterbildung im Boden wird nach P. Dehérain[5]) durch Umarbeiten des Bodens befördert.

Die organischen Bestandtheile des Pflanzenbodens vermögen nach Berthelot und André[6]) Kali aus verdünnten Lösungen zu binden.

Phosphor im Moorboden. Nach M. Schmöger[7]) erhält man durch Ausziehen der Moorasche mit kalter Salzsäure die gesammte Phosphorsäure, aus dem unveraschten Moorboden aber nur etwa die Hälfte; der übrige Phosphor ist wahrscheinlich in Nucleïnen zugegen.

Elektrische Kulturversuche von E. Wollny[8]) ergaben, dass künstliche wie auch atmosphärische Elektricität ohne jede Wirkung

---

1) Landw. Versuchsstat. 42 S. 459.
2) Compt. rend. 116 S. 842.
3) Chemic. News 67 S. 3.
4) Compt. rend. 116 S. 1385.
5) Compt. rend. 116 S. 1091.
6) Compt. rend. 116 S. 666.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 386.
8) Forschungen a. d. Gebiete d. Agrikulturphys. 16 S. 243. — Der Gedanke, dass die Elektricität im Allgemeinen das Wachsthum der Pflanzen beeinflusse, stammt schon aus der Mitte des vergangenen Jahrhunderts, aus jener Zeit, in welcher Franklin's Entdeckungen Alles in Athem setzten. Maimbray in Edinburgh scheint sich im J. 1746 zuerst mit diesem Thema beschäftigt zu haben; seine Versuche, aus welchen sich ein günstiger Einfluss der Elektricität auf die Wachsthumsvorgänge ergab, bewogen viele hervorragende Fachleute jener Zeit, sich mit diesen Untersuchungen eingehend zu befassen. Fast allgemein wandte man sich jedoch der Frage zu, ob die in der Atmosphäre stets vorhandenen Elektricitätsmengen in irgend welcher Beziehung zum Wachsthume stehen. Be-

auf das Wachsthum und das Produktionsvermögen der Pflanzen ist. Um jedoch in dieser Richtung vollkommen Klarheit zu erlangen, müssten vorerst die Beziehungen der Elektricität zu den einzelnen Vorgängen im pflanzlichen Organismus mit Sicherheit festgestellt werden. Die Pflanzenphysiologie lehrt uns eben noch nicht, ob der Wechsel und die Ausgleichung der Elektricitätsmengen im Boden und in der Luft, welche nothwendiger Weise zum grössten Theile durch die Pflanzen vermöge ihrer grossen Oberfläche vermittelt werden müssen, einen Einfluss auf die Assimilation, den Stoffwechsel und die Stoffwanderung, sowie auf die Gestaltungsvorgänge der Gewächse nehmen. Wenn es auch nachgewiesen ist, dass elektromotorische Eingriffe die Bewegung des Protoplasma beeinflussen, und somit gewissermaassen als Reizmittel wirken, so muss man dem entgegenhalten, dass die Grenzen, innerhalb welcher die Elektricität diese Wirkungen ausübt, sehr enge gezogen erscheinen. Unter einem Optimum bleibt sie ohne Einfluss, über demselben ruft sie bald Starrzustände und selbst den Tod der Zellen hervor. Aus diesem Grunde lässt sich auch über den Punkt, bei welchem die atmosphärische Elektricität günstig wirkt, und über jenen, bei welchem sie schädlich zu werden beginnt, nichts sagen, und die Frage bleibt deshalb nach wie vor ungelöst. Nur soviel scheint festzustehen, dass die Elektrokultur unter Zuhilfenahme der atmosphärischen Elektricität für die Landwirthschaft im Allgemeinen wohl niemals eine Bedeutung erlangen wird.

Desinficiren bezw. Klären städtischer und industrieller Auswurfstoffe und Abwässer geschieht nach H. Stier (D. R. P. Nr. 69 631) durch Behandeln derselben mit aus thonerdehaltigem Material und Reinigungs- (Abfall-) Säure der Theer- und Oelindustrie erhaltenen Masse.

Ofen zur Verbrennung von Müll u. dgl. nach H. Eggert (D. R. P. Nr. 68 950). — Ofen zur Verbrennung der Excremente von A. Kozloff (D. R. P. Nr. 68 247).

Zur Verwerthung der Strassen- und Küchenabfälle empfiehlt B. Terne[1]) Entfettung der Stoffe durch Extraction, dann Entwässerung des Rückstandes. Bei der Entfettung wurden im Durchschnitt 3 Proc. eines schwarzen Fettes erhalten, welches in dieser Form nur als Wagenschmiere verwendbar wäre. Seine Reinigung bietet aber keine Schwierigkeiten, und dieses gereinigte Oel soll ein vorzügliches Material zur Seifenfabrikation geben. Der getrocknete Rückstand der Extraction betrug 17 Proc. des Rohmaterials. Derselbe hatte folgende Zusammensetzung:

---

sonders bemerkenswerth sind die Versuche des Abbé Bertholon, welche derselbe im J. 1783 veröffentlichte. Aus denselben leitete der Verf. den Schluss, dass der Effect, welchen die Elektricität auszuüben im Stande ist, bei öfters unterbrochener Anwendung grösser sei als bei continuirlicher.

1) Journ. Frankl. Inst. 136.

| | | |
|---|---|---|
| Feuchtigkeit | 4,41 | Proc. |
| Organische Substanzen | 73,34 | „ |
| davon Ammoniak 4,3 Proc. | | |
| Mineralische Substanzen | 22,25 | „ |

Proben aus amerikanischen Städten, welche dieses Verfahren eingeführt haben, ergaben:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | Phosphorsäure | 6,08 | Proc. | Ammoniak | 5,37 | Proc. |
| II. | „ | 3,36 | „ | „ | 3,76 | „ |
| III. | „ | 3,38 | „ | „ | 3,55 | „ |
| IV. | „ | 3,51 | „ | „ | 3,86 | „ |

Als Grenze, innerhalb welcher der Gehalt der werthvollen Bestandtheile sich bewegt, kann angenommen werden für:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ammoniak | 3,5 | bis | 4,5 | Proc. |
| Phosphorsäure | 3 | „ | 6 | „ |
| wasserlösliches Kali | 0,25 | „ | 0,50 | „ |

Oefen zum Verbrennen von städtischen Abfallstoffen beschreibt H. Kori[1]). Das Verbrennen von Haus- und Strassenabfällen ist schwierig, da deren Zusammensetzung nicht nur in den verschiedenen Städten verschieden ist, sondern auch in demselben Orte sich nach der Jahreszeit verändert, ja sogar zur selben Zeit in den einzelnen Stadttheilen von einander abweicht, ganz abgesehen davon, dass der Feuchtigkeitsgehalt des Mülls eine grosse Rolle spielt. Die Verschiedenheit der Zusammensetzung erklärt sich aus einfachen Ursachen. So wird im Winter das Hausmüll einen grossen Aschegehalt aufweisen, was auf die Brennbarkeit desselben von wesentlichem Einfluss ist. Dagegen werden im Sommer die Abfälle von grünen Gemüsen vorherrschen, die auch nicht ohne weiteres verbrennbar sind. In Markthallen bilden im Sommer auch Obst einen grossen Procentsatz des Abfalls, wozu von den Fischständen nicht unbeträchtliche Mengen von Eisstücken hinzukommen. Man muss daher, bevor man dem Bau eines Verbrennungsofens für Müll näher tritt, in jedem einzelnen Falle untersuchen, welche Art und Zusammensetzung das zu verbrennende Müll in den verschiedenen Jahreszeiten besitzt. Besonders die Frage des Aschengehaltes im Winter ist eine sehr einschneidende. Während Weyl in seinen „Studien zur Strassenhygiene" die Frage, ob das deutsche Müll (im Gegensatz zum englischen) brennbar ist, entschieden bejaht, bezweifelt dies Schlossky, Direktor der städtischen Strassenreinigung in Berlin, unter Hinweis auf den ausserordentlich hohen Aschenhalt des Mülls, der eine Verbrennung desselben ganz unrationell erscheinen lässt, da die gesammte, durch die Verbrennung wirklich herbeigeführte Volumenabnahme des Mülls, bezw. der Rückstände, eine wesentliche Ersparniss in den Abfuhrkosten nicht erwarten lässt, dieselbe aber keinesfalls im Verhältniss zu den bedeutenden Anlagekosten der Verbrennungsöfen stehen würde.

1) Gesundheitsingen. 1893 S. *201.

**Die Verbrennung des Hausmülls in englischen Städten** beschreibt H. A. Röchling[1].

**Abwasser der Nickelwalzwerke.** Nach E. Haselhoff[2]) wirkt Wasser schon bei 2,5 Milligrm. Nickeloxydul im Liter schädlich auf die Pflanzen.

**Strontianhaltige Abwasser.** E. Haselhoff[3]) zeigt, dass Strontium auf die Pflanzenentwicklung nicht schädlich wirkt, sondern die Stelle des Kalkes zu vertreten scheint.

**Ablaufwasser eines Wassergasscrubbers** enthielt nach J. Klaudy[4]) im Liter 37 Milligrm. Cyanwasserstoff und 13 Milligrm. Schwefelwasserstoff.

**Flussverunreinigung.** Ohlmüller[5]) zeigt durch vergleichende Analysen, dass die Verunreinigung der Elbe bei Hamburg bez. der Saale wesentlich durch das Wasser des Mansfelder Schlüsselstollens bewirkt wurde. Eine bez. Berechnung ergibt:

| Herkunft des Wassers | Tag der Entnahme | 1 Liter enthielt Milligrm. | | | | Wassermenge Kubikmeter in 1 Sekunde | Es wurden in 1 Sekunde geführt Kilogrm. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Chlor | Schwefelsäure | Kalk | Magnesia | | Chlor | Schwefelsäure | Kalk | Magnesia |
| Saale 1 Kilometer oberhalb ihrer Einmündung in die Elbe am | 26. IV. 89 | 399 | 160 | 146 | 53 | 95 | 37,90 | 15,20 | 13,85 | 5,06 |
| | 22. X. 89 | 315 | 138 | 81 | 46 | 150 | 47,25 | 20,76 | 12,09 | 6,96 |
| | 18. VIII. 91 | 1106 | 213 | 169 | 88 | 65 | 71,90 | 13,86 | 10,98 | 5,75 |
| | 10. XI. 91 | 1302 | 268 | 190 | 98 | 36 | 46,89 | 9,66 | 6,83 | 3,52 |
| Salza | 22. III. 92 | 127 | 426 | 223 | 80 | 0,454 | 0,06 | 0,19 | 0,10 | 0,04 |
| Mansfelder Schlüsselstollen | 3. XI. 89 | 52590 | 2430 | 1413 | 665 | 0,5774 | 30,36 | 1,40 | 0,82 | 0,38 |
| | 22. III. 92 | 65640 | 3780 | 3284 | 1742 | 0,5774 | 37,90 | 2,18 | 1,89 | 1,01 |
| Riesche | 22. III. 92 | 20470 | 1349 | 6088 | 654 | 0,075 | 1,53 | 0,10 | 0,46 | 0,05 |
| Durch die tägliche Verarbeitung von 2304 Tonnen Rohprodukten in den Kaliwerken entstanden je 1 Sekunde | | | | | | | 4,23 | 0,40 | — | 2,45 |

1) Gesundheitsingen. 1893 S. *602.
2) Landw. Jahrb. 22 S. 861.
3) Landw. Jahrb. 22 S. 851.
4) Mittheil. des technol. Gew.-Mus. in Wien 1892 S. 290.
5) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 S. 409.

Gerbereiabwässer bespricht W. Eitner[1]). Vereinigen sich die Abfallwässer aus der Kalkwerkstätte mit jenen aus der Loh- und Zurichtwerkstätte in einem Gerinne, dann tritt die bekannte Reaction zwischen Kalk und Gerbstoff in den vereinigten Wässern ein und diese erhalten eine dunkle Farbe. Obwohl diese mit der Gesundheitsfrage in gar keinem Zusammenhang steht, erregt sie, weil sie eben sichtbar ist, den Argwohn, und gibt Veranlassung zu Anständen. Man thut deshalb gut, wenn es irgend möglich ist, die Abwässer der Kalkwerkstätte und die gerbstoffhaltigen besonders in die Flussgerinne einzuleiten, da, wenn sich diese beiden Abwässer mit grösseren Wassermengen des Flusses mischen, die angegebene Farbenreaction sich nicht bemerkbar macht und damit auch der sichtbare Grund für Klagen und Belästigungen entfällt. Einen berechtigteren Grund als die besprochene Färbung der Abfallwässer kann zu Beschwerden deren Geruch geben, besonders wenn Weichen oder Beizen entleert werden, weshalb es angezeigt erscheint, diese Flüssigkeiten zu desodorisiren, womit zugleich eine mehr oder weniger vollständige Desinfection derselben verbunden wird. Er empfiehlt dafür Saprol.

Kanalwasserreinigung. W. Hübner[2]) hält, auf Grund von Versuchen in Halle, die Reinigung des Kanalwassers aus Krankenhäusern u. dgl. durch einfaches Absetzenlassen für ausreichend. Es sollen sich in den Flüssen nur keine Schlammbänke bilden.

Selbstreinigung des Flusswassers bespricht Th. Kohn[3]).

Berieselug. Nach umfassenden Versuchen von E. Fricke, E. Haselhoff und J. König[4]) über die Veränderungen und Wirkungen des Rieselwassers bei der Berieselung ist Sandboden für die Reinigung von Abwässern, welche viel organische Stoffe enthalten, am geeignetsten. Rieselwasser, welches im Liter 1 Grm. Kochsalz, Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthält, wirkt schädlich, desgleichen solches, welches 0,3 Eisensulfat, 0,2 Zinksulfat oder 0,2 Grm. Kupfersulfat enthält.

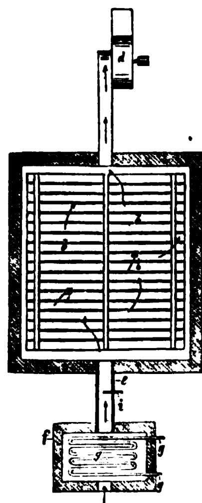
## Holzconservirung u. dgl.

Vorrichtung zum Trocknen von Holz. Nach A. Schaffenius (D. R. P. Nr. 70913) sind die Holzstösse *b* (Fig. 162) in der luftdicht abgeschlossenen Kammer *a* derart aufgeschichtet, dass zum Durchstreichen der Luft geeignete Zwischenräume zwischen den einzelnen Stämmen bleiben. Die Kammer *a* steht einerseits mit dem Exhaustor und andererseits mit dem Raum *f*, welcher die Heizschlange enthält, in Verbindung. Das Verfahren beim Trocknen besteht nun darin, dass zu-

1) Gerber 1893 S. 125.
2) Archiv f. Hygiene 18 S. 373.
3) Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893 S. 693; Zeitschrift angew. Chemie 1893 S. 610.
4) Landw. Jahrb. 22 S. 801.

nächst Luft bei vollständig geöffnetem Schieber *i* zugelassen wird, welche im Raum *f* mittels der Heizschlange *g* auf die erforderliche Temperatur gebracht worden ist. Dann wird durch theilweises Schliessen des Schiebers *i* der Kanal *e* verengt und dadurch in der Kammer *a* eine gewisse Luftverdünnung erzeugt. Da der Druck im Innern des Holzes höher ist als derjenige in der Kammer, so werden auch aus dem Innern des Holzes die Wasserdämpfe nach aussen dringen. Nach diesem Verfahren wird eine gleichmässige Trocknung des Holzes durch den ganzen Querschnitt erzielt.

Fig. 162.



Holzconservirung. Nach O. Lindheimer (D. R. P. Nr. 68075) umkleidet man den unteren Theil von Telegraphenstangen oder Weinbergspfählen mit Hülfe einer entsprechend gestalteten hydraulischen Presse mit einem Mantel von Papier- oder Pappdeckelbrei, tränkt diesen nach dem völligen Austrocknen mit einem conservirenden Stoff wie Asphalt, Theer, Kreosot, Sublimat und versieht die erhaltene, den Pfahl umgebende Kruste, welche die Bodenfeuchtigkeit abhalten soll, schliesslich mit einem mehrmaligen Anstrich von Asphaltlack.

Holzfärben. Nach C. Hellwig & Cp. (D. R. P. Nr. 69051) behandelt man das Holz nacheinander mit Alaun, doppelchromsaurem Kupfer und Pyrogallussäure und belichtet es, wobei es eine tief in die Holzfaser eindringende braune Färbung annimmt.

Zur Nachahmung harter Hölzer werden nach J. Shannon (D. R. P. Nr. 68179) zuerst die Masern harter Hölzer nachahmende Vertiefungen in die Oberfläche weichen Holzes eingedrückt und sodann diese Vertiefungen mit einer in letzteren sich festsetzenden und erhärtenden mineralischen Füllmasse, ausgefüllt. Hierdurch soll die so behandelte Fläche des weichen Holzes das Ansehen, die Dichtigkeit und die Politurfähigkeit des harten Holzes erlangen.

Wasserechte Mattirung von Holz. Nach H. Jordan (D. R. P. Nr. 64474) wird roher Kautschuk in der zehnfachen Menge Terpentinöl zum Aufquellen gebracht und unter weiterem Zusatz der gleichen Menge Terpentinöl bei mässiger Erwärmung gelöst. Von dieser Lösung und einem gut trocknenden Leinölfirniss werden gleiche Theile mit $^1/_2$ Theil harzsaurem Mangan versetzt und so lange auf etwa 120° erhitzt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Die so erhaltene klare Lösung wird sodann mit der siebenfachen Menge einer 40 bis 45proc. alkoholischen Schellacklösung, welche einen etwa 1proc. Zusatz von Kleesäure erhält, auf etwa 80° erhitzt und ein drittel Theil eines Gemisches von $^5/_6$ gebleichtem Leinöl und $^1/_6$ Copaivbalsam zugesetzt. Das fertige politurähnliche Präparat, mit wollenem Lappen oder weichem

Pinsel zum ein- bis zweimaligen Auftrag auf rohe, gebeizte oder mit Oel geschliffene Hölzer gebracht, verleiht denselben einen schönen wasserechten Mattglanz.

Holzbehandlung. Das Verfahren von E. Murmann (D. R. P. Nr. 71 839) ist für Hölzer bestimmt, aus welchen Telephon- und Mikrophonplatten und Theile von Saiteninstrumenten (z. B. Geigen) und Blasinstrumenten (z. B. Flöten), Clavieren, Orgeln u. dgl. hergestellt werden sollen, und macht das bisher hierzu erforderliche abgelagerte alte Holz entbehrlich. Das Holz wird in luftfrei gemachten Behältern mit verdünnter Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure oder auch Salpetersäure, Schwefligsäure, ferner Flusssäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Chlorsäure, Chromsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure) kalt oder heiss durchtränkt, um die incrustirenden Bestandtheile zu entfernen, bez. unter Zusatz von indifferenten Stoffen (schwefelsaurem Kali, Bittersalz, Salpeter, Glaubersalz, Kochsalz, Eisenvitriol), und nach hinreichend langer Dauer der Tränkung durch Auswaschen wieder von den Säuren befreit. Dieser Behandlung geht zweckmässig eine kalte oder heisse Behandlung mit alkalischen Laugen (am besten Kali- oder Natronlauge) von höchstens 3,5° B. (bei höchstens 100°) voraus. Die Salpetersäure, die Chlorsäure und die Chromsäure wirken auch oxydirend auf das Holz ein. Infolge der Beseitigung der unelastischen incrustirenden Substanz erhöht sich die Schwingungsfähigkeit des Holzes und das Instrument soll sich, wie ein sehr altes Saiteninstrument, durch Klangfülle und besonders leichtes Ansprechen des Tones auszeichnen. Die Klangfarbe (z. B. von Geigen und Flöten) soll man willkürlich je nach Art der angewendeten Chemikalien ändern können. Salzsäure wird für die Behandlung auf kaltem Wege mit 2 Th. auf heissem Wege mit 15 bis 30 Th. Wasser verdünnt, die Concentration der Schwefelsäure soll 1 : 2 bis 5 bezw. 1 : 20 bis 40, diejenige der Salpetersäure 1 : 10 bis 20 bezw. 1 : 30 bis 60 betragen, Schwefligsäure muss in starker Lösung, Chlorsäure und Chromsäure dürfen nur stark verdünnt und kalt angewandt werden, die Aetzkali- und Aetznatronlauge wirkt am günstigsten bei 2° B.

Guajakharzhaltige Politur hat sich nach P. Theil (D. R. P. Nr. 71 534) als äusserst zweckmässig erwiesen: 3 Liter Spiritus (94proc. und denaturirt), 125 Grm. Guajakharz, 125 Grm. Benzoëharz (vortheilhaft Sumatrabenzoë), 30 Grm. Schellack (vortheilhaft Rubinschellack), 150 Grm. Leinöl und 30 Grm. Benzin. Mit einer derartigen Politur kann man den (mit oder ohne Oel) glatt geschliffenen Gegenstand mit einem Mal fertig poliren, worauf derselbe kurze Zeit (etwa 1/2 Stunde) stehen bleibt und alsdann mit einem leinenen Lappen abgerieben wird.

Zerkleinerter Kork wird nach G. Hagemann (D. R. P. Nr. 66 240) mit einer Lösung von nitrirter Cellulose (Schiessbaumwolle) in Aether und Alkohol getränkt und in den zur Formgebung benutzten Formen unter Druck so lange gelassen, bis ein grosser Theil des Lösungsmittels verdunstet ist und beim Oeffnen der Form die Masse ihre Form

behält, bei kleineren Gegenständen 4 bis 6 Tage. Die Formen sind, um die Verdunstung zu erleichtern, durchlocht und mit Drahtgewebe ausgekleidet. Das Produkt, der „Suberit“, dient als Ersatz für Kork, z. B. zu Flaschenstopfen und zu Platten für Isolirungszwecke.

Korkabfälle will J. T. Smith (D. R. P. Nr. 70 159) durch warmes Pressen formen.

Gemusterte Platten aus Holzstoff. Nach L. Grünert (D. R. P. Nr. 66 388) wird die zur Verwendung gelangende Masse in eine endseits offene Füllform, die durch Scheidewände entsprechend der Musterung der Platte in Zellen getheilt ist, eingefüllt und nachher durch einen Ausstossstempel ausgestossen, der mit den Zellwänden der Füllform entsprechenden Furchen ausgerüstet ist. Die so erhaltenen getrennten farbigen Prismen werden durch Druck mit einander vereinigt. Zum sicheren Einfüllen der verschiedenfarbigen Massen in die verschiedenen Abtheilungen werden gemusterte Deckschablonen zur Anwendung gebracht.

---

# IX. Gruppe.

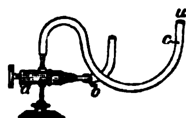
# Mechanische Hülfsmittel für Chemiker.

**Wiegen.** Selbsthätige Getreidewaage von Gebr. Seck (D. R. P. Nr. 67 787); — selbstthätige Waage für feinkörniges Gut von G. Hoffmann (D. R. P. Nr. 70 740; — selbstthätige Waage mit elektromagnetischer Schalenbewegung von Ch. R. Gorringe (D. R. P. Nr. 70 109); — selbstthätige Waage von J. P. Baldwin (D. R. P. Nr. 67 355) und F. A. Kärsten (D. R. P. Nr. 69 288).

**Messen.** Selbstthätiger Flüssigkeitsmesser von Reuther & Reisert (D. R. P. Nr. 71 660); — Vorrichtung zum Messen von Flüssigkeitsständen von C. Joseit (D. R. P. Nr. 67 976).

Bürette von W. J. Rohrbeck's Nachf. (D. R. P. Nr. 67 401). Der Ausfluss der Reagensflüssigkeit aus dem Bürettenrohr wird in der Weise geregelt, dass man den Mikrometerhahn *a* (Fig. 163) in entsprechender Weise lüftet. Hierdurch tritt Luft bei *b* ein, welche unter Vermittelung des Gummischlauches *c* über die Reagensflüssigkeit gelangt und dieser dadurch den Austritt gestattet.

Fig. 163.



## Bekanntmachung, betreffend die Aichung von chemischen Messgeräthen.

Vom 26. Juli 1893.

Auf Grund des Artikels 18 der Maass- und Gewichtsordnung erlässt d- Normal-Aichungs-Commission (Besondere Beilage zu Nr. 30 des Reichs-Ges-- blattes) folgende Vorschriften:

### § 1. Zulässige Messgeräthe.

1. Zum ausschliesslichen Gebrauche für chemische Maassanalyse wässer-- Flüssigkeiten werden Hohlkörper aus Glas zur Aichung zugelassen, und zwar s- wohl ohne Eintheilung für eine einzige Maassgrösse:

a) Kolben (Flaschen zum Aufstellen),

b) Vollpipetten mit oberem Rohr (Ansaugrohr) zum Emporsaugen und m- unterem Rohr (Ablaufrohr) für den Ein- und Austritt der Flüssigkeit,

als auch mit Eintheilung in gleich grosse Raumtheile in Form von Messröhren.

c) Messgläser (auch Messcylinder genannt, Messröhren mit angeschmolze-- Fuss zum Aufstellen),

d) Büretten (Messröhren ohne angeschmolzenen Fuss, mit Abflussrohr),

e) Messpipetten (Messröhren mit Ansaug- und Ablaufrohr, vergl. b).

2. Der von den Messgeräthen anzugebende Raumgehalt wird durch Stri-- oder durch die untere Oeffnung abgegrenzt; er ist auf den Geräthen für eine Tem- peratur des Geräthes von + 15° des 100theiligen Thermometers in Liter oder - Theilen des Liter oder in Kubikcentimeter bezeichnet, wobei das Kubikcentim-- dem tausendsten Theil des Liter gleichgeachtet wird.

3. Der von den Messgeräthen anzugebende Raumgehalt kann sowohl du-- eine in das trockene Messgeräth eingefüllte Wassermenge (Messgeräthe a-- Einguss), als auch durch eine aus dem Messgeräth ausgeflossene Wa-- menge (Messgeräthe auf Ausguss) verkörpert sein. Messgeräthe mit Abfluss s-- immer auf Ausguss, andere dürfen auf beides, aber nur entweder auf Einguss -- auf Ausguss eingerichtet sein. Den Raumgehalt auf Ausguss erhält man d-- Entleeren einer Wasserfüllung unter Zurücklassen der unvermeidlichen glei-- mässigen Benetzung der reinen Maasswände. Als unvermeidliche Benetzung g- diejenige, welche zurückbleibt, wenn man

a) bei Messgeräthen, welche durch Umkehren entleert werden müssen, e-- Minute nach dem Entleeren das schräg gehaltene Geräth abtropfen lässt -- den letzten Tropfen abstreicht,

b) Pipetten ganz oder bis zur unteren Strichmarke frei auslaufen lässt, währ-- das Auslaufrohr ständig die Wandung des die Füllung aufnehmenden Gef-- berührt, und wenn man, nachdem der zusammenhängende freie Ausfluss a-- gehört hat oder die begrenzende untere Strichmarke erreicht ist, noch ¼ Mi- nute nachlaufen lässt,

c) Büretten und Messpipetten beliebig auslaufen lässt, den letzten Tropfen a-- streicht und nach dem Auslaufen noch 2 Minuten wartet, ehe man die A-- lesung vornimmt.

4. Der Querschnitt der Messgeräthe soll überall kreisförmig sein, der messe-- Raum darf sich, vom grössten Durchmesser an betrachtet, höchstens einmal n-- oben und unten verjüngen; mit dem Messkörper verbundene Rohre sollen st-- ohne plötzliches Ab- und Ansetzen in denselben übergehen, so dass die Flüss-- beim Auslaufen nirgends aufgehalten wird.

5. Die Striche und Bezeichnungen sollen fein, jedoch deutlich aufgeätzt, e-- geschliffen, eingerissen oder in anderer Weise dauerhaft angebracht, keines-- nur aufgemalt sein, und zwar sollen sich die Striche nur völlig auf cylindrisch-- regelmässig gestalteten, schlierenfreien Theilen der Messgeräthe befinden. E-- Einfärbung der Striche ist gestattet.

6. Die Striche sollen mindestens die Hälfte der Glaswand umfassen und -- Ebenen liegen, welche mit der Achse des Messgefässes einen rechten Winkel bil--.

7. Bei Messgeräthen mit Eintheilung soll diese gleichmässig sein.

8. Die Bezeichnungen der Kolben dürfen in Liter oder Kubikcentimeter, also mit Liter, l oder cc geschehen, diejenigen der anderen Messgeräthe sollen nur in Kubikcentimeter, also mit cc ausgeführt sein. Die Inhaltsbezeichnung der Geräthe ohne Eintheilung erfolgt auf der Mitte des Maasskörpers.

9. Die Bezifferung der Striche auf den Geräthen mit Eintheilung hat an den rechten Enden der Striche nach Kubikcentimeter als Einheit zu geschehen; sie darf entweder nur von oben nach unten oder nur von unten nach oben fortschreiten. Dem die grösste Zahl tragenden Strich, welcher zugleich der Endstrich bez. Anfangstrich der Theilung sein soll, ist auch die Bezeichnung mit cc beizusetzen.

10. Ferner ist bei den Messgeräthen ohne Eintheilung unter der Inhaltsangabe, auf Messgeräthen mit Eintheilung mindestens 15 mm über der Eintheilung die Temperatur, bei welcher die Raumgehaltsangaben des Messgeräthes ihrem Sollwerth entsprechen, in der Form + 15° C. aufzuätzen, und es soll durch ein links daneben in gleicher Höhe aufgeätztes E bez. A, wofür auch Eing. bez. Ausg. oder Einguss bez. Ausguss gesetzt werden darf, angegeben sein, ob das Geräth auf Einguss oder Ausguss eingerichtet ist. Eine Geschäftsnummer, Name und Sitz eines Geschäftes und eine Fabrikmarke dürfen den obenerwähnten Angaben gegenüber auf der anderen Seite der Wandung, bei Messgeräthen mit Eintheilung auch in Längsschrift links neben der Theilung angegeben sein.

11. Bei allen Messgeräthen gilt als Ablesungsstelle diejenige, an welcher eine Ebene, die man sich durch den tiefsten Punkt des Flüssigkeitsmeniskus zur Achse senkrecht gelegt denkt, die Wandung an der Seite durchschneidet, auf welcher sich die Strichmarke bez. die Eintheilung befindet.

12. Zu- und Abflussrohre, Stöpsel u. s. w. dürfen nicht in den Messraum selbst münden oder hineinreichen; die Abgrenzung messender Räume unmittelbar durch Hähne ist unzulässig. Ausserhalb des Messraumes kann dem Messgeräth die für dessen Zweck nothwendige Gestalt und Ausstattung mit Hähnen, Röhren, Erweiterungen u. s. w. beliebig gegeben werden.

13. Die Auslaufspitzen sollen gerade, ihre Wandung bis zur Grenze der noch guten Haltbarkeit dünn ausgezogen, ihre Mündung eben und glatt sein. Zulässig ist es, die Spitzen an der Mündung etwas einzuziehen. Bei der Bürette nach Gay-Lussac darf die Auslaufspitze gegen das Auslaufrohr geneigt und nach unten schräg abgeschliffen sein.

§ 2. Messgeräthe ohne Eintheilung (Kolben, Vollpipetten).

1. Die Kolben dürfen nur eine der folgenden Maassgrössen enthalten: 2, 1, $^1/_2$ (0,5), $^1/_4$ (0,25), 0,2, 0,1 0,05 l, die Vollpipetten beliebige Maassgrössen von 1 bis einschliesslich 200 cc.

2. Die die abgrenzenden Striche tragenden Theile beider Arten von Messgeräthen sollen an denjenigen Stellen, wo die Striche angebracht sind, durchaus cylindrisch (siehe auch § 1 Ziffer 5), von gleichem Querschnitt und durchsichtig sein; auch sollen sie ganz allmählich und stetig in den aufgeblasenen Theil übergehen.

3. Bei Pipetten soll das obere Ansaugrohr mindestens 130 mm, das untere Ablaufrohr mindestens 60 mm und höchstens 300 mm lang sein.

4. Die den Raumgehalt oben abgrenzende Strichmarke soll sich bei Kolben in mindestens 70 mm, bei Vollpipetten in mindestens 100 mm Abstand vom oberen Ende und in mindestens 30 mm Abstand von dem aufgeblasenen Theile befinden, auch soll sie ganz um den Hals bez. das Ansaugrohr herumgezogen sein.

5. Da, wo der Strich angebracht ist, soll die innere Weite des Kolbenhalses nicht weniger als 6 mm und bei einem Raumgehalt des Kolbens von

| | 2 | 1 | $^1/_2$ (0,5) | $^1/_4$ (0,25) | 0,2 | 0,1 | 0,05 l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nicht mehr als | 25 | 20 | 20 | 15 | 12 | 12 | 10 mm |

betragen, ebenso bei Pipetten die innere Weite des Ansaugrohres und des Ablaufrohres nicht weniger als $^1/_2$ und nicht mehr als 6 mm.

6. Der Boden der Kolben darf leichte Einbuchtungen nur nach Innen haben, der Umfang des Bodens soll eine Ebene bilden, zu welcher der Hals senkrecht steht. Der Kolben muss auf einer horizontalen Ebene feststehen.

7. Die Abgrenzung des Raumgehalts nach unten kann bei den Vollpipetten durch die Mündung des Ablaufrohres oder durch einen zweiten auf dem Ablaufrohr in mindestens 30 mm Abstand vom Ende angebrachten Strich erfolgen. Bei Pipetten ohne Hahn darf die Weite der unteren Oeffnung nur so gross sein, dass die freie Entleerung gemäss § 13b dauert:

bei einem Inhalt von weniger als 10 cc 12 bis 15 Secunden,
" " " " 10 cc bis ausschliesslich 50 cc 15 bis 20 Secunden.
" " " " 50 " bis ausschliesslich 100 cc 20 bis 30 Secunden.
" " " " 100 " und mehr 30 bis 40 Secunden.

Bei Pipetten mit Hahn findet die Aichung für diejenige Stellung des Hahnes statt, bei welcher die Entleerungsdauer beträgt:

bei einem Inhalt von weniger als 10 cc 13 bis 17 Secunden,
" " " " 10 cc bis ausschliesslich 50 cc 16 bis 20 Secunden.
" " " " 50 " bis ausschliesslich 100 cc 23 bis 27 Secunden.
" " " " 100 " und mehr 33 bis 37 Secunden.

## § 3. Messgeräthe mit Eintheilung.

1. Der Gesammtinhalt der mit Eintheilung versehenen Messgeräthe darf 1 cc bis 1 l betragen, jedoch bei den Messgläsern und Büretten nicht weniger als 5 cc, bei den Büretten und Messpipetten nicht mehr als 100 cc.

2. Als Eintheilungen sind zulässig:

bei einem Gesammtraumgehalt des Messgeräthes

| von 1 bis 2 cc | mehr als 2 bis 5 cc | mehr als 5 bis 10 cc | mehr als 10 bis 50 cc |
|---|---|---|---|
| kleinste Theilabschnitte von | | | |
| 0,01 cc | 0,05 cc | 0,05 cc | 0,1 cc |
| 0,02 " | 0,02 " | 0,1 " | 0,2 " |

| mehr als 50 bis 100 cc | mehr als 100 bis 200 cc | mehr als 200 bis 500 cc | mehr als 500 cc |
|---|---|---|---|
| kleinste Theilabschnitte von | | | |
| 0,2 cc | 1 cc | 5 cc | 10 cc |
| 0,5 " | 2 " | 10 " | |
| 1 " | 5 " | | |

3. Die Abgrenzung des Messraumes darf nach unten wie nach oben nur durch einen Strich erfolgen. Der oberste Theilstrich soll vom oberen Ende des Messgeräthes bei den Messpipetten um mindestens 100, bei den übrigen um mindestens 50 mm abstehen, ebenso der unterste Theilstrich, sofern nicht der Boden des Messgeräthes den Anfang der Theilung bildet, vom unteren Ende bez. von der beginnenden Verjüngung um mindestens 30 mm.

4. Die Bezifferung erfolgt bei Eintheilung
a) in 10, 1, 0,1 oder 0,01 cc an jedem zehnten,
b) in 2, 0,2 oder 0,02 cc an jedem fünften,
c) in 5, 0,5, 0,05 cc an jedem zweiten oder zehnten

Strich, die bezifferten Striche sollen ganz um den Umfang der Messgeräthe herumgehen, von den anderen Strichen sollen die Fünferstriche im Falle a, und, wenn nur jeder zehnte Strich beziffert ist, die Einerstriche im Falle c etwa drei Fünftel des Umfanges, alle anderen Striche aber etwa die Hälfte des Umfanges einnehmen. Die nicht ganz herumgehenden Striche sollen ihrer ganzen Länge nach sich auf durchsichtigem Glase befinden; etwa zur Erleichterung der Ablesung dienende Streifen aus undurchsichtigem Glase dürfen hiernach nicht breiter sein als zwei Fünftel des Umfanges.

5. Der Abstand zweier benachbarter Theilstriche darf nicht mehr als 12 mm und bei den Messgläsern mit Eintheilungen in 5 cc oder mehr nicht weniger als 2, bei den anderen Messgeräthen nicht weniger als 1 mm betragen.

§ 4. Fehlergrenzen.

1. Messgeräthe ohne Eintheilung.

Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler dürfen höchstens betragen

| Liter Sollraumgehalt | | |
|---|---|---|
| bei Kolben von 2 | auf Ausguss | 1 cc, |
| „ „ „ 1 | „ „ | 0,6 „ |
| „ „ „ 0,5 | „ „ | 0,3 „ |
| „ „ „ 0,2 | „ „ | 0,2 „ |
| „ „ „ 0,1 | „ „ | 0,2 „ |
| „ „ „ 0,05 | „ „ | 0,1 „ |

bei Kolben auf Einguss die Hälfte dieser Werthe,

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei Vollpipetten von | 1 bis einschl. | 2 cc | 0,01 cc |
| von mehr als | 2 „ „ | 10 „ | 0,02 „ |
| „ „ „ | 10 „ „ | 30 „ | 0,03 „ |
| „ „ „ | 30 „ „ | 75 „ | 0,05 „ |
| „ „ „ | 75 „ „ | 200 „ | 0,1 „ |

2. Messgeräthe mit Eintheilung.

Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler des gesammten Raumgehalts dürfen an Büretten und Messpipetten höchstens betragen

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei | 1 bis einschl. | 2 cc | 0,01 cc, |
| bei mehr als | 2 „ „ | 10 „ | 0,02 „ |
| „ „ „ | 10 „ „ | 30 „ | 0,03 „ |
| „ „ „ | 30 „ „ | 50 „ | 0,05 „ |
| „ „ „ | 50 „ „ | 100 „ | 0,1 „ |

bei Messgläsern gleicher Grösse auf Einguss das Doppelte, auf Ausguss das Vierfache; ferner bei Messgläsern auf Einguss

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei mehr als | 100 bis einschl. | 200 cc | 0,5 cc, |
| „ „ „ | 200 „ „ | 500 „ | 1,0 „ |
| „ „ „ | 500 . . . . . . . | | 2,0 „ |

bei Messgläsern gleicher Grösse auf Ausguss das Doppelte.

Sodann darf bei Messgläsern auf Einguss der Fehler desjenigen Raumes, welcher in 10 aufeinanderfolgenden kleinsten Theilabschnitten enthalten ist, im Mehr oder Minder an keiner Stelle der Eintheilung mehr betragen als

| | | |
|---|---|---|
| 1 | cc bei Eintheilung in | 10 und 5 cc, |
| 0,4 | „ „ „ „ | 2 „ |
| 0,2 | „ „ „ „ | 1 und 0,5 „ |
| 0,1 | „ „ „ „ | 0,2 „ 0,1 „ |

bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge; bei den Büretten und Messpipetten mit Eintheilungen in 0,01 bis einschliesslich 0,2 cc nicht mehr als ein Drittel eines kleinsten Theilabschnitts, bei den anderen nicht mehr als ein Viertel.

§ 5. Stempelung.

Die Stempelung erfolgt durch Aufätzen des Präcisions-Aichstempels bei Kolben unmittelbar über der Strichmarke und über der Bezeichnung, bei Vollpipetten unmittelbar über dem oberen Strich und, wenn der Messraum auch nach unten durch einen Strich abgegrenzt ist, unmittelbar unter diesem, bei den übrigen Geräthen dicht oberhalb des obersten und unterhalb des untersten Striches. Ausserdem erhalten die Ablaufspitzen einen Stempel dicht an der Mündung.

§ 6. Aichgebühren.

An Gebühren werden erhoben:

a) bei der Aichung

für Messgeräthe ohne Eintheilung . . . . . . . . . . 30 Pf.

für Messgeräthe mit Eintheilung . . . . . . . . . . 80 „

b) bei blosser Prüfung
für jede vollständige Maassgrösse oder jede geprüfte Stelle 10 ..
Sind bei der Aichung an einem mit Eintheilung versehenen Messger.. ausser dem Gesammtinhalt mehr als fünf Stellen geprüft, so wird für jede S.. mehr ein Zuschlag nach dem vorstehenden Satze unter b berechnet.

§ 7. Aichungsstelle.

Die Aichung der Messgeräthe erfolgt bis auf Weiteres durch die Nor.. Aichungs-Kommission.

Berlin, den 26. Juli 1893.

Kaiserliche Normal-Aichungs-Kommission,
Huber.

Beim Dichtigkeitsmesser für Flüssigkeiten von .. M. H. Volquartz (D. R. P. Nr. 66271) taucht jetzt der eine Schwimm.. in Wasser (vgl. J. 1892. 1083). — Hydrostatische Waage v.. F. Sartorius[1]).

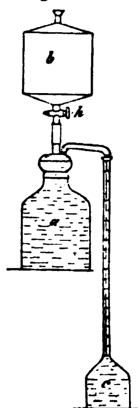
Apparat zur ununterbrochenen Bestimmung d.. spec. Gewichts von Flüssigkeiten von J. v. Divis (D. R. .. Nr. 68549) ist mit Zeigerwerk verbunden.

Spiritusmessapparat von A. V. L. Bedout (D. R. .. Nr. 66452) und F. Hornung (D. R. P. Nr. 69260). Vgl. S. 940.

Volumanometer für Bodenproben von B. Tacke[2]). — Volumenometer von C. Wülbern (D. R. P. Nr. 67778).

Vorrichtung zur Feststellung des spec. Gew. v.. Körnerfrüchten von H. Barczewski (D. R. P. Nr. 65221). .. Gefäss $b$ (Fig. 164) fasst ein bestimmtes Volumen .. Flüssigkeit, z. B. Spiritus, und kann auf die Flasc.. gesetzt werden, in welche man ein stets gleichbleib.. Gewicht der betreffenden Körnerfrucht bringt. Stellt .. nun durch Oeffnen des Hahnes $h$ die Verbindung bei.. Gefässe her, so füllt sich $a$ mit der Flüssigkeit, währ.. der Ueberschuss, gleich dem Volumen der verdrängen.. Körner, in das Gefäss $C$ fliesst. An dem mit empiri.. eingetheilter Scala versehenen Hals dieses Gefässes .. man dann das betreffende spec. Gewicht ab.

Fig. 164.



Hydraulische Waage mit Ausgleichun.. der Temperatureinflüsse von M. W. New.. (D. R. P. Nr. 71695). Der bei der Wägung in die F.. sigkeit eintauchende Schwimmer besteht aus eine.. Material, dessen Ausdehnungscoëfficient zu dem d.. Flüssigkeit und des Flüssigkeitsgefässes in einem solch.. Verhältniss steht, dass dadurch eine Aenderung d.. Zeigerstandes bei Temperaturschwankungen vermieden wird und .. Schwimmer dabei seine Lage nicht verändert.

1) Zeitschrift f. Instrum. 1893 S. *388.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *39.

**Wärmemessung.** Zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer empfiehlt A. Mahlke[1]) die Verwendung flüssiger Kohlensäure, um den erforderlichen Druck von 17 bis 18 Atm. zu erzeugen. Mit Hülfe des Glases $59^{III}$ von Schott in Jena lassen sich so Quecksilberthermometer erzeugen, welche genaue Temperaturmessungen bis 550° ermöglichen.

Thermometer für hohe Temperaturen nach F. Fischer[2]). Seit kurzer Zeit kommen Quecksilberthermometer aus Borosilicatglas in den Handel, welche eine Theilung bis 560° zeigen. Ein von W. Niehls bezogenes zeigt nach beigegebener Prüfungsbescheinigung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Nähe von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — | 1° | um | 0,5° | zu niedrig, |
| + | 193° | „ | 6,5° | „ „ |
| | 309° | „ | 6,5° | „ „ |
| | 389° | „ | 2,5° | „ „ |
| | 503° | „ | 10° | zu hoch. |

Beigegeben ist noch ein Zettel von W. Niehls:

„Wenn das Thermometer beim Gebrauch nicht vollständig in das Temperaturbad eintaucht, so ist die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden zu der Ablesung des Thermometers hinzuzurechnen.

Es ist deshalb in diesem Falle die Erhitzung des Quecksilbergefässes keinenfalls so weit zu treiben, dass die Quecksilbersäule über 520° steigt, da sonst die Erweichungsgrenze des Glases erreicht wird."

Wenn das Thermometer nicht über 520° erwärmt werden darf, so hat die Theilung bis 560° doch keinen Zweck. Diese Thermometer sind daher leider noch mangelhaft.

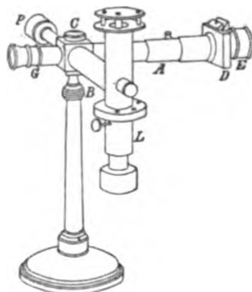
Quecksilberthermometer von Schott & Gen. (D. R. P. Nr. 68140). Bei Quecksilberthermometern mit kleinem Gefäss wird die Scaleneintheilung so fein, dass sie nur schwer erkennbar wird. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wird nun vor das Thermometerrohr eine vergrössernd wirkende Glaslamelle angeordnet, so dass die durch diese Lamelle betrachtete Scala vergrössert erscheint.

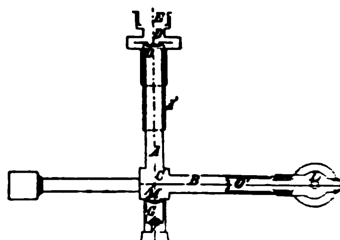
Zur optischen Bestimmung hoher Temperaturen wird nach H. Le Chatelier[3]) von der gesammten Strahlung durch ein rothes Glas ein beschränkter Wellenlängenbereich ausgesondert und mit einer kleinen Erdöllampe verglichen.

Die Erdöllampe *L* (Fig. 165 und 166) ist mit dem Photometer von Cornu vereinigt, bei welchem das Mikroskop durch Ocular *G* ersetzt ist. Der Lichtschein der Lampe trifft durch Linse $O_1$ auf den, unter einem Winkel von 45° in *C* befestigten Spiegel *M*, während die andere Hälfte des Gesichtsfeldes durch das Bild des zu untersuchenden Lichtscheines ausgefüllt wird. Beide Lichtbilder werden gleichgemacht durch die stellbare Oeffnung in Platte *D* oder rothe Gläser *E*. Um aus der so gemessenen

1) Zeitschrift f. Instrum. 1892 S. 402.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 679.
3) Compt. rend. 114 S. 214, 340 u. 391.

Lichtmenge die Temperatur berechnen zu können, legte Chatelier d
Schmelzpunkte nach Violle (Gold = 1045, Palladium = 1500, Plat
= 1775) zu Grunde. — Zu Messungen des Emissionsvermögens benut


Fig. 165.


Fig. 166.

er kleine Kugeln oder kleine Cylinder von 5 Millim. Durchmesser,
welche längs eines Durchmessers ein Loch von 1 Millim. Durchmesser
und 4 Millim. Tiefe gebohrt war; für rothe Strahlen bei ungefähr 13
erhielt er:

| Körper | Emissionsvermögen |
|---|---|
| $Fe_3O_4$ . . . . . . . . | 1 |
| Pd . . . . . . . . . | 0,6 |
| Pt matt . . . . . . | 0,4 |
| Pt polirt, weisser Thon . | 0,25 |
| MgO . . . . . . . . | 0,1 |

Für rothglühendes Eisen, welches an seiner Oberfläche stets oxy
ist, darf man somit das Emissionsvermögen als der Einheit gleich anseh
Die Intensität der Strahlung ist deshalb unabhängig von der Tempera
der Umgebung und von dem Glanze der Oberfläche. Versuche mit Pla
bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

| | Strahlung | Temperaturen |
|---|---|---|
| | 0,00031 | 730° |
| | 0,0011 | 800 |
| | 0,0032 | 855 |
| | 0,0043 | 880 |
| | 0,011 | 950 |
| | 0,073 | 1080 |
| | 0,205 | 1180 |
| | 0,210 | 1200 |
| | 0,480 | 1290 |
| | 0,60 | 1300 |
| | 1,40 | 1420 |
| | 1,90 | 1450 |
| | 2,80 | 1500 |
| Schmelzendes Platin | 15,80 | 1775 |

Verglichen mit neueren Versuchen von J. Violle:

| Temperatur | Violle | Le Chatelier | |
|---|---|---|---|
| | mit Platin | mit Eisenoxyd | mit Platin |
| 800 | 0,059 | 0,038 | 0,024 |
| 900 | 0,26 | 0,26 | 0,27 |
| 1000 | 1 | 1 | 1 |
| 1100 | 3,35 | 3,1 | 3,2 |
| 1300 | 25 | 21 | 23 |
| 1500 | 107 | 86 | 98 |
| 1700 | 264 | 290 | 340 |
| 1775 | 323 | 385 | 450 |

Wärmemessung. Zur Messung hoher Temperaturen verglichen L. Holborn und W. Wien[1]) das Thermoelement von Le Chatelier (J. 1891. 106) mit dem Luftthermometer. Die mit dem so richtig gestellten Pyrometer bestimmten Schmelzpunkte ergaben:

| | |
|---|---|
| Gold . . . . . . . . | 1072° |
| Silber . . . . . . . | 968 |
| Kupfer . . . . . . . | 1082 |

Messapparat für höhere Temperaturen von L. Damaze (D. R. P. Nr. 67331) beruht auf der angeblichen Thatsache, dass die durch Temperaturänderungen bewirkte Ausdehnung des Glimmers der Zusammenziehung des Steinguts gleich ist und umgekehrt, sobald nur gewisse Temperaturgrenzen nicht überschritten werden und die beiden Körper eine bestimmte Länge haben. Eine derartig aus einzelnen cylindrischen Stücken zusammengesetzte Säule wird in ein Metallrohr gebracht, das der zu messenden Temperatur ausgesetzt wird. Hierbei ändert sich die Länge der umschlossenen Säule nicht, während das Metallrohr bei steigender oder sinkender Temperatur sich verlängert bez. verkürzt. Da nun Rohr und Säule an dem einen Ende mit einander verbunden sind, findet an ihrem anderen Ende eine Verschiebung statt, die in geeigneter Weise auf einen Zeiger übertragen wird.

Thermometer von F. v. Lupin (D. R. P. Nr. 66445). An mit Alkohol gefüllten Minimumthermometern macht sich häufig der Uebelstand bemerkbar, dass vom Fadenende Flüssigkeit abdunstet und sich am Rohrende condensirt, sodass die Angaben des Thermometers unrichtig werden. Dies lässt sich vermeiden, wenn man Schwefelsäure von 36 bis 40 Proc. Monohydratgehalt oder Chlorcalciumlösung mit 15 Proc. Gehalt zur Füllung benutzt. Diese Flüssigkeiten lassen bei den in Betracht kommenden Temperaturen kein Wasser abdunsten und gefrieren erst unter 80°.

Thermometer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt haben nach W. Donle[2]) den mit Alkohol gefüllten gegenüber den Vortheil, dass kein Ueberdestilliren der Flüssigkeit in das Ende der Capillaren stattfindet.

---

1) Zeitschrift f. Instrum. 1892 S. 259.
2) Zeitschrift f. Instrum. 1893 S. 238.

Thermometer und Barothermoskop beschreibt F. Salomon[1]. — L. Meyer[2]) kleines Laboratoriums-Luftthermometer.

Vorrichtung zur Thermometercorrection beschreibt A. Mahlke[3]).

Thermostat zur Vergleichung von Thermometern im Oelbade zwischen 50 und 300° beschreibt A. Mahlke[4]).

Thermostat von H. Husserl (D. R. P. Nr. 67244). Die Heizflamme *A* (Fig. 167 und 168) lässt sich in einem Kreisbogen um die senkrechte, in der Nähe ihres Oelbehälters *B* befindliche Achse *C* schwingen, verharrt jedoch in Folge besonderer Anordnung des Schwerpunktes der gesammten Vorrichtung für gewöhnlich unter dem zu erhitzenden Gefäss *D*. Steigt in demselben die Temperatur bis zu dem gewünschten höchsten Grad, so wird durch das Steigen der Quecksilbersäule des Thermometers *E* ein elektrischer Stromkreis geschlossen, in Folge dessen ein Elektromagnet *F* das Gefäss *B* mit der Heizflamme *A* seitwärts zieht, so dass das Kochgefäss der Einwirkung der Heizflamme nicht mehr ausgesetzt ist. Sinkt dann wieder die Temperatur des Wasserbades *D*, so wird der elektrische Strom wieder unterbrochen, und die Flamme begibt sich wieder in ihre Ruhelage unter das Wasserbad zurück.

Fig. 167.

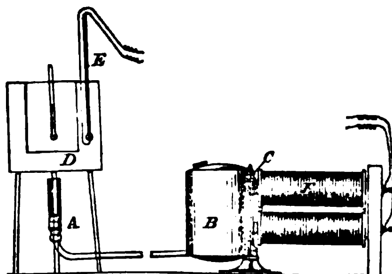



Fig. 168.

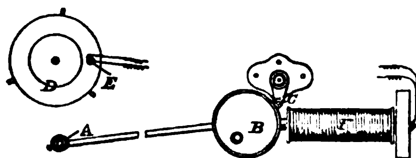
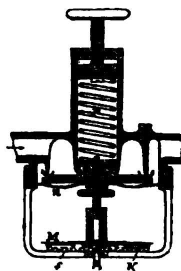



Fig. 169.



Temperaturregeler von C. A. Forges (D. R. P. Nr. 65452). Die Vorrichtung wird durch eine Kapsel *K* (Fig. 169) gebildet, die mit einer Membran *M* überspannt und mit einer leicht siedenden Flüssigkeit *f* gefüllt ist. Auf die Membran drückt die verstellbare Feder *F*, so dass ein mit der Membrane *M* verbundenes Ventil *v* bei steigender Temperatur den

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 377.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1047.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1815.
4) Zeitschrift f. Instrum. 1893 S. 197.

Zutritt des Heizmittels allmählich verringert. Um die Anwendung von Stopfbüchsen entbehrlich zu machen, ist die bewegliche Membrane *n* oder bei einer anderen Ausführungsform ein mit elastischer Drahtumhüllung versehener Kautschukschlauch angeordnet.

Temperaturfernmelder von H. Hartl (D. R. P. Nr. 67156) ist wesentlich ein U-Rohr, dessen einer Schenkel mit Aether, der andere mit Alkohol gefüllt ist, deren Bewegung elektrisch übertragen wird.

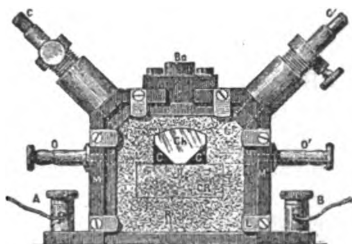
Messung von Lichtstärken geschieht nach J. Elster und H. Geitel (D. R. P. Nr. 66969) unter Anwendung einer lichtelektrischen Vacuumzelle.

Thermoelektrische Batterie. Nach P. Giraud (D. R. P. Nr. 70290) soll eine gleichmässige Erwärmung der einzelnen Elemente dadurch erreicht werden, dass durch Anordnung einer den Füllschacht umgebenden Wandung ein auf den Feuerraum aufgesetzter Abzugskanal geschaffen wird, von welchem aus die Feuergase durch Oeffnungen, die in zwei verschiedenen Höhenlagen in der Wandung angeordnet sind, in einen zweiten mit Zwischenwänden versehenen Schacht gelangen, auf dessen einer Seitenwandung die zu erwärmenden Pole der thermoelektrischen Elemente gelagert sind. Die abzukühlenden Pole der Elemente werden von einem aus mehreren Abtheilungen bestehenden Wellblechmantel umhüllt, durch den eine vortheilhafte Luftströmung in der Weise erreicht werden soll, dass die Wellen am oberen und unteren Ende jeder Abtheilung zur Herstellung von Durchtrittsöffnungen abgeschrägt sind.

Thermosäule von Gülcher, wie sie von J. Pintsch in Berlin geliefert wird, gibt nach Kunath[1]) bei 130 Liter Gasverbrauch 3 Volt bei 3 Amp., somit für 1 Kubikm. Gas 70 Voltamp., entspr. etwa 1 Proc. Ausnutzung.

Elektrischer Schmelzofen von E. Ducretet und L. Lejeune[2]). Der Zwischenraum zwischen Mantel *M* (Fig. 170) und Tiegel *CR* ist mit feuerfester Masse *R* ausgefüllt. Der Ofen ist mit beweglichen Kohlenstiften *C* und Gaszu- bez. Abführungsröhren *O* versehen; *B* ist die Einfüllöffnung. Die Oeffnungen *Ch* in der Vorder- und Hinterwand sind mittels Glimmerplättchen verschlossen, durch welche man die Vorgänge im Ofen beobachten und auch Temperaturmessungen mit Hülfe des optischen Pyrometers von Mesuré und Nouel anstellen kann. Der zwischen den Kohlen *CC*¹ übergehende Bogen kann von aussen durch die richtende Wirkung eines neben dem Apparat befindlichen Magneten gewissermaassen in eine

Fig. 170.



1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893 S. 365.
2) Compt. rend. 116 S. 639.

verlängerte, elektrische Löthrohrflamme umgewandelt werden. Man kann auf diese Weise den Bogen direct auf die in dem Tiegel befindliche Substanz richten (vgl. S. 286).

Gasbrenner von J. F. Wallmann (D. R. P. Nr. 67 597). In das Gehäuse *a* (Fig. 171) ist ein durchbohrter und aussen mit einem Kanal *l* versehener Hahnkegel *b* eingesetzt, welcher in einem Rohr seine Fortsetzung bis zum Brennerkopf *m* findet. Zwischen diesem Rohr und dem Cylinder *g* ist ein ringförmiger Kanal vorhanden, welchen das Gas nach Passiren des Kanales *l* durchstreicht, um bei *e* auszutreten. Durch die centrale Durchbohrung des Hahnkegels gelangt Luft zum Brennkopf *m*, aus welchem sie durch seine Oeffnungen entweichen kann. Der Trichter *h* dient sowohl zum Auffangen der Luft, als auch als Handgriff zum Drehen des Kegels.

Der Heizbrenner von L. Grambow (D. R. P. Nr. 67 73[illegible]) besitzt eine verhältnissmässig weite Gaskammer *G* (Fig. 172) mit durch Spindel *S* regelbarer Ausströmungsdüse. Ueber der Gaskammer ist ein

Fig. 171.

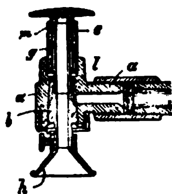


Fig. 172.

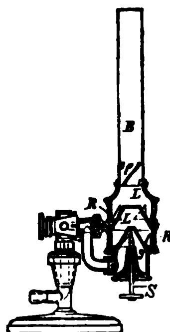
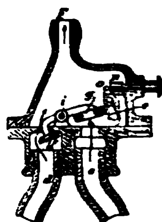


Fig. 173.



oder sind mehrere über- oder nebeneinander liegende, durch Düsen getrennte Luftkammern *L* mit durch Ringe *R* regulirbaren Lufteinströmungsöffnungen angeordnet. Zwecks inniger Mischung von Luft und Gas ist das Brennrohr *B* mit zwei oder mehreren spiralförmigen Metallfedern *f* versehen.

Gasbrenner mit Unterwind von R. Mützky (D. R. P. Nr. 65 885). Um durch Abschliessen der Gaszuleitung *d* (Fig. 173) durch Klappe *f* zu verhindern, dass die an der Mündung *F* sich bildende Flamme starck flackert und russt, falls durch irgend welche Betriebsstörungen die Zuströmung der Druckluft durch das Rohr *e* aufhören sollte, sind die Klappenventile *g* und *f*, welche beide um einen gemeinsamen Drehpunkt *i* schwingen, zwangläufig mit einander verbunden. Beim Aufhören des Druckwindes wird dann die schwerere Klappe *g* selbstthätig durch ihr Eigengewicht zufallen und hiermit auch die Gaszuleitung durch Klappe *f* geschlossen werden. Die auf die Ventilöffnung fallende Klappe *g* wird

durch eine Sperrklinke *o* festgelegt, welche mittels des Bolzens *n* bethätigt wird.

Verbrennungsofen für Elementaranalyse von M. Kähler & Martini und F. Fuchs (D. R. P. Nr. 66281).

**Filter.** Abdichtung der Filtertücher in Filterpressen nach H. Beeg (D. R. P. Nr. 67036) und H. Steffens (D. R. P. Nr. 68577). — Flachfilterpresse von C. Pieper (D. R. P. Nr. 68025).

Filtrirapparate von O. Arlt (D. R. P. Nr. 64348), J. A. Bowden (D. R. P. Nr. 64605) und C. Zdekauer (D. R. P. Nr. 68785).

Sackfilter von Swoboda (D. R. P. Nr. 70244).

Filtrirvorrichtung von H. J. E. Jensen und E. F. G. Busch (D. R. P. Nr. 71817). In einem offenen Gefäss *a* (Fig. 174 u. 175) sind

Fig. 174.

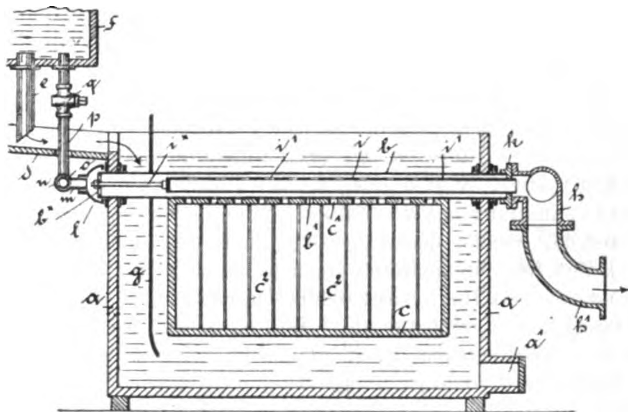
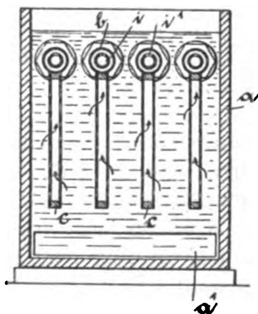


Fig. 175.



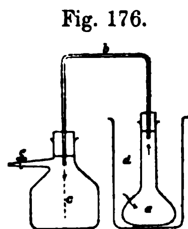
die Filterscheiben oder Zellen *c* unterhalb der waagrechten Rohre *b* angebracht, deren Hohlräume durch die Oeffnungen $c^1 b^1$ mit dem Innern der Rohre *b* in Verbindung stehen. Die zu reinigende Flüssigkeit gelangt über die Rinne *d* von oben in das Gefäss *a* hinein, in welchem sie durch eine den Boden des Gefässes *a* nicht völlig erreichende Querwand *g* gezwungen wird, von unten nach oben zu steigen. Um nun eine durchweg gleiche Beanspruchung der Filterschichten auf die Oberfläche der einzelnen Zellen herbeizuführen und dadurch Strömungen, welche ein theilweises Fortschwemmen der Cellulose- oder Asbestschichten

bewirken, zu verhindern, sowie auch eine gleichmässige Ablagerung de letzteren bei Inbetriebnahme des Filters zu ermöglichen, wird der Ab fluss der gereinigten Flüssigkeit in eigenartiger Weise geregelt. Hier dienen im wesentlichen die Rohre *i*, welche in den mit den Zellen *c* ve bundenen Rohren *b* ruhen. In jedes der mit einander durch ein Samm rohr *h* vereinigten Rohre *b* ist ein Rohr *i* centrisch eingesetzt, welch über die ganze Länge der Zelle *c* hinwegreichend, zwischen sich u dem Rohr *b* einen ringförmigen, gegen das Sammelrohr *h* durch ei Scheibe *k* abgedichteten Raum lässt. Das Innere des Rohres *i* steht a mit dem Sammelrohr *h* in Verbindung, am anderen Ende ist dasse jedoch ausgeschlossen und wird hier durch eine Stange $i^{+}$ in ein Steg $b^{+}$ des Rohres *b* centrisch gelagert. Da nun ein jedes Rohr *i* an d oberen Seite mit Bohrungen $i^1$ versehen ist, so verkehren durch letzt auch die Rohre *b*, sowie die an der unteren Seite der letzteren hängend Zellen *c* mit dem Sammelrohr *h*. Die Bohrungen $b^1 c^1$ sind von gleic Weite und in gleichen Abständen angeordnet, diejenigen $i^1$ aber der vertheilt, dass der Querschnitt für die Zuströmung in das Rohr *i* hin nach dem Sammelrohr *h* hin abnimmt. Soll bei Filtern dieser Art d Reinigung der Filterflächen durch Gegenspülung bewirkt werden, s bringt man die dem Sammelrohr *h* entgegengesetzten Enden der Rohre durch mit Stutzen *m* versehene Glocken *l* mit einem für alle Filterzel gemeinschaftlichen Rohre *n* in Verbindung, in dessen Innern ein a Hahnküken thätiges Rohr *o* gelagert ist. Dieses Rohr *o* nämlich enth in Uebereinstimmung mit der Zahl und dem Abstand der Rohrstutzen Bohrungen $o^1$, welche derart versetzt sind, dass eine Verbindung d Rohres *n* mit nur einem Rohrstutzen *m* zur Zeit möglich ist. An Rohr *n* ist aber das Rohr *p* angeschlossen, durch welches die Spülflüs keit unter Druck zugeführt wird. — Will man die Seitenflächen der Ze *c* mit Filtermasse belegen, so pflegt man dieselbe in dem Behälter *f* m einem Theil der zu reinigenden Flüssigkeit zu mischen und das Gemi durch ein mittels Ventils abschliessbares Rohr *e* über die Rinne *d* in da Filtergefäss *a* zu leiten. Infolge der eigenartigen Anordnung der Roh sowohl, als auch der durch das Rohr $h^1$ veranlassten Hebewirkung fin an allen Theilen der Filterzellen eine gleichmässige Ablagerung d Filtrirstoffes statt, indem die Flüssigkeit sich mit gleichmässiger Ge schwindigkeit in dem Gefäss bewegt, weil die in der Nähe des Samm rohres *h* in das Rohr *i* übertretenden Flüssigkeitstheilchen durch die a dieser Stelle vorgenommene Querschnittsverringerung etwas zurückg halten werden, so dass die an entfernteren Stellen eintretenden Flüs keitstheilchen Zeit gewinnen, mit den ersteren sich zu vereinigen. S ein Reinigen der Filterschichten durch Gegenspülung vorgenomm werden, so wird der Abflusstutzen $h^1$ des Sammelrohres *h* geschlosse das Rohr *o* nach Oeffnen eines Hahnes *q* im Rohr *p* aber so gestellt, d den Rohren *b* nach einander Spülflüssigkeit unter Druck zugeführt w Infolge des Umstandes nun, dass die Oeffnungen $b^1 c^1$ der Rohre *b* be der Filterzellen *e* gleichmässig vertheilt sind, wird in den der Eintrit

stelle der Spülflüssigkeit zunächst gelegenen Theilen der die Siebflächen stützenden Querwände $c^2$ in mehrere Theile zerlegten Zellen *c* ein schnelleres Fliessen derselben stattfinden, als an den der Austrittsstelle näher gelegenen. Auf diese Weise wird die Spülflüssigkeit unter höherem Druck an die Innenflächen des Siebes in diesen Theilen der Zelle herantreten. Weil nun aber dieser Druckabnahme in den von der Ausflussstelle entfernteren Theilen eine saugende Wirkung in den derselben näher gelegenen Theilen gegenübersteht, so findet auch in allen Theilen eine gleichmässige Spülung statt.

Porzellanfilter. Nach W. Pukall[1]) stellt die Königl. Porzellanmanufactur in Berlin aus gemischten Kaolinen hartgebrannte poröse Porzellangefässe her, welche sich vorzüglich für Filtrationen eignen. Die Verbindung der Vorlage *c* mit dem Filter *a* (Fig. 176) geschieht durch ein zweimal nach derselben Seite rechtwinklig gebogenes Glasrohr *b* oder durch einen dickwandigen Gummischlauch. Das Ballonfilter taucht in die zu filtrirende Flüssigkeit, welche sich in einem beliebigen Gefäss *d* befinden kann, bis auf den Grund des Gefässes ein. Man evacuirt hierauf das System, schliesst den Hahn *e*, setzt die Pumpe in Ruhe und überlässt den Apparat, z. B. über Nacht, sich selbst. Ist die durch Gummistopfen o. dgl. zu bewirkende Verbindung dicht, so vollzieht sich die Filtration ohne Schwierigkeit in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem der in der Flüssigkeit vertheilte, sich an das Filter anlegende Niederschlag eine schnellere oder langsamere Filtration gestattet. Bei verschiedenen Substanzen, die der Filtration durch Fliesspapier einen mehr oder weniger grossen Widerstand entgegensetzen, wie z. B. die Oxydhydrate des Eisens, Aluminiums, Magnesiums, in der Kälte gefälltes Baryumsulfat, die Sulfide von Zink, Mangan, Zinn vollzieht sich die Filtration mit verhältnissmässig grosser Leichtigkeit. Das Filtrat zeichnet sich in allen Fällen durch bei Fliesspapier nicht immer erzielte Reinheit und Klarheit aus. Es macht ferner keinen Unterschied, ob die Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch ist, ob heiss oder kalt.

Fig. 176.



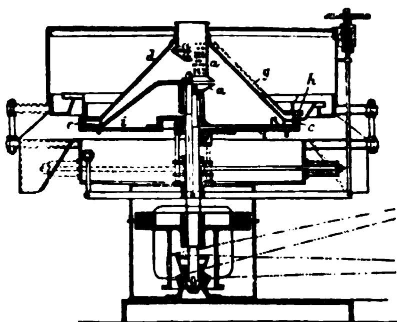
Apparat zum Trennen der Mutterlauge von Krystallen. Nach C. Pieper[2]) (D. R. P. Nr. 65103).

Der Apparat zum Reinigen von Flüssigkeiten von A. Müller (D. R. P. Nr. 68463) soll ohne jede Filtermasse dadurch wirken, dass in einem runden Behälter mit Rührflügeln die Flüssigkeit in sehr schnelle Drehbewegung versetzt wird und dabei eine Schleusenvorrichtung oder eine mechanische Hebevorrichtung dazu benutzt werden, die sich in die Drehachse drängenden Senkstoffe aus der Flüssigkeit fortzuschaffen.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1159.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *17.

Ununterbrochen wirkende Schleudermaschine v.. M. Streicher (D. R. P. Nr. 69881). Das Schleudergut wird du.. einen auf der Spindel sitzenden Vertheiler *a* (Fig. 177) in dünner Sch.. auf den glatten, kegelförm.. Mantel gebracht. Ferner .. über den gelochten Thei.. kegelförmigen Mantels *d* .. mit Oeffnungen *h* verseh.. durch den gemeinschaftl.. von aussen auch während d.. Ganges verstellbaren Schie.. regulirbare Flüssigkeitskam.. *g* gelegt. Vor den Austr.. öffnungen *c* sind am Boden d.. Schleuder sitzende Widerstä.. *n* angeordnet. (Vgl. J. 18.. 1113).

Fig. 177.



Bremse für Schleudermaschinen von Mathée & Sche.. ler (D. R. P. Nr. 65413). — Schleuder von W. Vogt (D. R. .. Nr. 66832).

Die Anwendung der Schleuder im Laboratorium b.. spricht G. Lange[1]). Die Victoria-Centrifuge, welche durch Dierck.. Mällmann-Osnabrück, zu beziehen ist, hat, um sie zum Gebrauch .. das Laboratorium brauchbar zu machen, eine leichtere Uebertragung .. halten, ausserdem einen eisernen Schutzmantel nebst Deckel, um so.. mal bei einem etwaigen Herausfliegen von Röhren und Hülsen aus .. Centrifugirteller Schutz zu gewähren, ausserdem auch, um das Schleu.. zu erleichtern, da die durch Mantel und Deckel eingeschlossene Luft .. in Drehung versetzt, der Luftwiderstand so aber erheblich vermi.. wird. Die Einrichtung der Victoria-Centrifuge ist im Wesentlichen .., dass auf den Conus der Centrifuge die aus Messing bestehenden v.. zinnten Centrifugenteller, zu acht, vier, zwei Hülsen eingerichtet, m.. verschiedenem Durchmesser angefertigt und entsprechenden Ausschnitt.. versehen, sicher und fest aufgesetzt werden können. In die aus ein.. Stück bestehenden gedrehten Messinghülsen verschiedener Grösse wer.. die verschiedenen Röhren eingebracht. Beim Centrifugiren stellen si.. die Hülsen nebst Röhren horizontal, beim Zurruhekommen von seit.. wieder aufrecht. Die Centrifugirröhren sind den verschiedenen Benutzun.. arten angepasst und theilweise mit Scaleneintheilung versehen. Mitt.. der getroffenen Einrichtung ist es möglich, Flüssigkeitsmengen bis zu .. 400 Kubikcentim. gleichzeitig zu schleudern. Der Centrifugirapparat i.. auf einem kleinen Tische mittels Schrauben zu befestigen, das Ganze da.. leicht transportabel und ungemein handlich. Die Umdrehungszahl is..

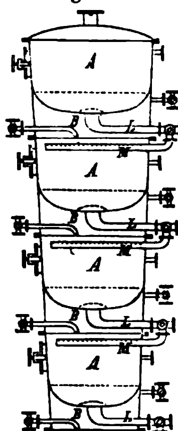
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 S. 64.

leicht auf 6 bis 7000 die Minute zu bringen. Bis jetzt wurde der Apparat benutzt:

1. Zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch und Milchprodukten.
2. Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Fetten, Seifen, des Unverseifbaren in Schmierölen u. dgl.
3. Zur Untersuchung von Harn, Wasser, Wein, Bier, bei Trübungen, Niederschlägen, suspendirten Stoffen u. s. w.
4. Zur Bestimmung des Wassergehaltes, des Fettgehaltes in Butter, Fetten aller Art, Oelen.
5. Zum schnellen Absetzen bei Fällungsanalysen, z. B. Eiweiss im Harn, Schwefelsäure.
6. Zu bakteriologischen und mikroskopischen Untersuchungen aller Art mit ausserordentlichem Erfolg.
7. Zum Trennen von Flüssigkeitsmengen nach Ausschüttelungen, z. B. solchen mit Chloroform, Amylalkohol u. dgl.

**Auslaugen.** Der Extractionsapparat von F. W. Meyner (D. R. P. Nr. 65 186) besteht aus zwei oder mehreren über einander stehenden Abtheilungen *A* (Fig. 178), welche mit als Heiz- oder Kühlflächen zu verwendenden doppelten Böden *B* versehen sind; die die Abtheilungen verbindenden Rohre *L* und *M* sind derartig durch die doppelten Böden geführt, dass sie die Heiz- bezw. Kühlflächen vergrössern, um die Temperaturen der von einer Abtheilung zur anderen übertretenden, extrahirenden Dämpfe entsprechend zu regeln. In den einzelnen Gefässen können verschiedenartige Rohmaterialien mit der jedem derselben nothwendigen Temperatur ausgelaugt werden.

Fig. 178.




Auslaugeverfahren für poröse Körper, wie Früchte, Farbhölzer, Knochen von C. Heckmann[1] (D. R. P. Nr. 68 980 und 68 998) ist dadurch gekennzeichnet, dass man diese Körper von Luft befreit, indem man abwechselnd gespannten Dampf in dieselben eintreibt und durch Luftpumpen wieder absaugt, und die entlüfteten Körper unter Luftabschluss mit der Extractionsflüssigkeit in Berührung bringt und den Druck über der letzteren abwechselnd erhöht und so weit herabmindert dass durch Bildung von Dampfblasen im Innern der porösen Körper die in die letzteren eingedrungene Flüssigkeit ausgetrieben, mit der übrigen Extractionsflüssigkeit vermischt und neue Flüssigkeit in die Körper eingesaugt wird. Während man das Extractionsgefäss *B* (Fig. 179 S. 1192) luftleer macht, erwärmt man durch Dampfschlange *c* das Wasser im Gefäss *A* bis zum Kochen. Die Luft aus dem Wasser entweicht durch Rohr *b* und wird abgesaugt; der Dampf, welcher sich später entwickelt, ist luftfrei und verdrängt sowohl im Extractionsgefäss in den freien Räumen, als auch in

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 339 u. 460.

den Poren des zu extrahirenden Stoffes die Luft. Nach einer angemessenen Zeit schliesst man den Hahn nach der Luftpumpe und lässt den Dampfdruck im Gefäss $A$ und im Extractionsgefäss etwas steigen, wodurch erreicht wird, dass nunmehr luftfreier Dampf in die Poren des Stoffes gelangt, sich mit dem Rest der Luft vermischt und nun, wenn man den Hahn nach der Luftpumpe wieder öffnet, mit der Luft zusammen entweicht; es genügt, zwei- bis dreimal den Druck steigen und fallen zu lassen, um den Rest der Luft vollkommen aus dem Extractionsstoff zu entfernen. Nun wird die Extractionsflüssigkeit möglichst von unten eingeführt, während die Luftleere bestehen bleibt. Nachdem das Extractionsgefäss mit der Extractionsflüssigkeit gefüllt ist, bringt man den Druck in dem letzteren auf den der äusseren Atmosphäre und belässt das Ganze

Fig. 179.

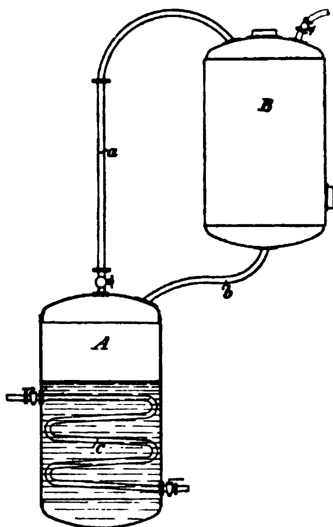
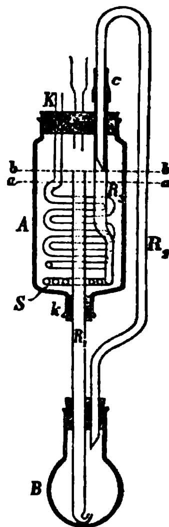



Fig. 180.




eine Zeit lang unter diesem Druck. Bei der hierbei stattfindenden Abkühlung des Materials dringt die Flüssigkeit bis in die innersten Poren des Stoffes hinein. Die weitere Behandlung kann dann in bekannter Weise durch Zuführung frischer Auslaugeflüssigkeit und Abführung der gebrauchten bis zur endgültigen Auslaugung erfolgen. (Vgl. S. 566.)

Auslaugevorrichtung zur Untersuchung von Extracten u. dgl. Nach van Ledden-Hulsebosch[1]).

Extractionsapparat für Flüssigkeiten von C. Th. L. Hagemann[2]). Die zu extrahirende Lösung kommt in den Behälter $A$ und füllt denselben beispielsweise bis $a$ (Fig. 180) an. Das Extractions-

1) Pharm. Centralh. 1893 S. 102; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *3[illegible]
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893 S. 1975.

mittel (gewöhnlich Aether) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch das Rohr $R_2$ in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Oeffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Vertheilung in die zu extrahirende Flüssigkeit eintreten; sie condensiren sich und steigen in Gestalt kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Aetherschicht an, die, sobald sie die Höhe *b* erreicht hat, durch das Rohr $R_1$ selbstthätig in das Siedegefäss *B* zurückfliesst. Damit sich die Flüssigkeit in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Aethers erwärmen kann (dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur Folge haben, so dass ausser der ätherischen Lösung auch wässrige Flüssigkeit in den Kolben *B* gelangen würde), ist die Anbringung einer Kühlschlange *K* unerlässlich. Eine andere Condensationsvorrichtung für etwa sich verflüchtigenden Aether ist überflüssig, da das Extractionsgefäss *A* oben durch einen Kork, wenn auch nicht hermetisch, so doch in einer eine grössere Luftcirkulation verhindernden Weise verschlossen und daher der Verlust durch verdunstenden Aether ein minimaler ist. Für ein ordentliches Arbeiten des Apparates ist ein gleichmässiges, ruhiges Sieden des Aethers in *B* sehr wesentlich. Findet das Sieden nämlich nur stossweise statt, so kann es vorkommen, dass der Druck im Siedegefäss zu gross wird, als dass er sich durch die feinen Oeffnungen der Spirale ausgleichen könnte. In Folge dessen wird der Aether durch das Rohr $R_1$ in das Gefäss *A* geschleudert, fliesst zwar nachher wieder zurück, jedoch verhindert dieser Vorgang natürlich eine gleichmässig rasche Extraction. Völlig sicher erzielt man ein solches gleichmässiges Sieden den Erfahrungen nach nicht durch Platinschnitzel, sondern einfach durch ein etwa erbsengrosses Stückchen eines unglasirten, porösen Porzellantellers.

Extractionsapparate von L. Bartels[1]) und W. Büttner[2]).

Metallene Destillationskühler für Extractionsapparate von E. Donath[3]). Die aus dem Destillirkolben aufsteigenden Dämpfe treten durch das Rohr *r* (Fig. 181 S. 1194) in den Cylinder *c*, werden durch den durch die Oeffnung *o* eingesetzten Rückflusskühler *R* condensirt, wobei die entstandene Flüssigkeit über die offenen, unten gezackten Blechhülsen hinuntertropft und nach der Ansammlung unten im Rohr durch das anfangs etwas aufwärts gebogene Röhrchen *e* abfliesst; an dieses kann mittels eines kleinen Kautschukschlauchstückes das beliebig lange, abwärts gebogene Glasrohr *g* angesetzt werden, durch welches das Destillat in die Vorlage abfliesst. *K* ist ein Korkstöpsel, durch welchen das Metallrohr *r* hindurchgesteckt wird; der Durchmesser muss etwas kleiner sein als der untere Durchmesser des Dephlegmationsconus $D_1$, damit die von demselben herunterrinnenden Tropfen nicht auf den Kork-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *525.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *635.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *131.

stöpsel auffallen. Dadurch, dass das Rohr *r*, durch welches die Dämpfe aufsteigen, von dem schlechten Wärmeleiter Kork umgeben ist, kann es durch die condensirte und in *b* sich sammelnde Flüssigkeit nicht abgekühlt werden, wodurch schon in dem obersten Theile des Rohres *r* eine theilweise Condensation der Dämpfe und Rückfluss stattfinden würde.

Fig. 181.

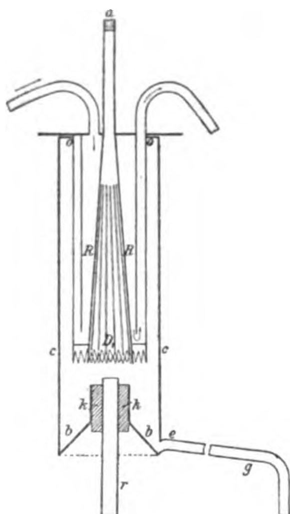
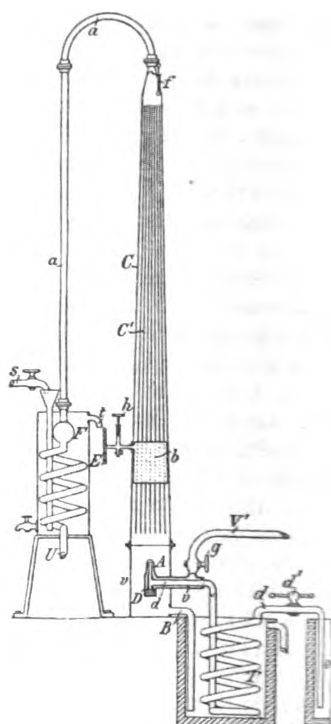



Fig. 182.




Destilliraufsatz von L. L. De Koninck[1]) und M. Müller[2]).

Destillirsäule. Nach L. Pontallié (D. R. P. Nr. 69 779) befindet sich am Fusse der viereckigen Säule der Behälter *A* (Fig. 182) mit dem Abfallrohr *B* für die abgeschiedene Flüssigkeit. Durch den Zerstäuber *D* wird Dampf und zugleich die zu destillirende Flüssigkeit zwischen die Platten $C^1$ eingeführt, welche einander so nahe wie möglich gebracht werden. Der Abstand richtet sich nach der Natur der Flüssigkeit und muss so gewählt werden, dass sowohl die Dämpfe als die sich condensirende Flüssigkeit an einander vorbeigelangen können. Ausserdem sind die Capillarplatten so angeordnet, dass der Abstand derselben nach der Decke zu abnimmt. — In dem unteren Theil der Platten ist der Kasten *b* eingebaut, welcher die Platten durchdringt. Derselbe ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, deren Volumenänderungen auf den Regler *E*

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *394.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *229.

derart einwirken, dass die Spirale *c* durch Auf- oder Zusammenrollen den Dampfzutritt zu dem Zerstäuber regelt. In den Deckel der Säule *C*, von dem aus die leichteren Dämpfe durch das Rohr *a* abziehen, ist ein Thermometer *f* eingesetzt. Behälter *O* enthält die Flüssigkeit, welche destillirt werden soll; dieser steht mit einem zweiten Behälter *T* in Verbindung, in welchen das Abfallrohr *B* einmündet. Dasselbe Rohr, welches diese Verbindung herstellt, ist an dem Zerstäuber *D* angeschlossen, dem der Dampf durch das mit dem Hahn *g* versehene Rohr $V^1$ zugeführt wird. — Um den Apparat in Betrieb zu setzen, öffnet man die Hähne $d^1$ und *g*. Durch den Zerstäuber *D* wird dann das an der Mündung des Rohres *v* gebildete Gemisch von Dampf und der zu destillirenden Flüssigkeit durch die Capillarkanäle $C^1$ bis zu einer gewissen Höhe getrieben. Der leichter verdampfbare Bestandtheil der Flüssigkeit steigt als Dampf in der Säule an und wird durch das Rohr *a* in die Kühlvorlage *F* geleitet, welche in bekannter Weise mit dem Füllhahn *s* und dem Ablasshahn *t* versehen ist; durch das Rohr *U* wird das erhaltene Produkt abgeleitet. Der schwerer verdampfbare Theil des Staubgemisches, der durch den Dampf des Zerstäubers gleichfalls in Dampf übergeführt ist, condensirt sich in einer gewissen Entfernung davon, die sich nach der Temperatur des Kastens *b* des Reglers *E* richtet, an den Wandungen $C^1$ der Capillarplatten, fliesst an denselben herunter und sammelt sich am Boden der Destillirsäule, von wo das Rohr *B* nach dem Behälter *T* führt. Hier dient die Flüssigkeit gleichzeitig zur Vorwärmung der aus dem Gefäss *O* zuströmenden, zu destillirenden Flüssigkeit. Auf 1 Quadratm. der Capillarplatten soll man stündlich eine Flüssigkeitsmenge von 20 Liter zerstäuben können und erhält $^1/_3$ davon destillirt, d. h. 6 Liter zurück. Alkohol, Benzin u. s. w. scheiden sich hierbei ab, so dass man z. B. bei Verarbeitung von Flüssigkeiten, bei welchen das Alkoholometer 4° oder 5° zeigt, 95° bis 96° Alkohol erhält.

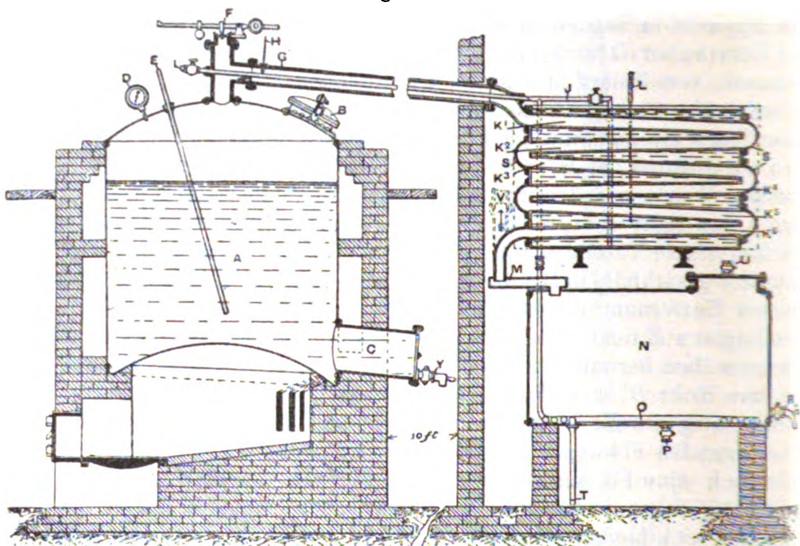
Destillir- bez. Absorptionscolonne von Calow & Cp. (D. R. P. Nr. 70169) wird gebildet aus einer Anzahl gusseiserner Ringe [1]).

Destillirapparat für Naphtalin u. dgl. In engl. Fabriken [2]) verwendet man zum Destilliren von Rohnaphtalin eine etwa 2 Meter hohe Blase mit einem gegen den Ablaufstutzen *C* (Fig. 183 S. 1196) schwach geneigten Boden; *B* ist der Mannlochdeckel, *F* ein Sicherheitsventil, *D* Manometer, *E* Thermometer. Das etwa 15 Centim. weite Destillationsrohr *G* enthält ein 12 Millim. weites Dampfrohr *J* und ein kleines Thermometer *H*. Von aussen wird das Rohr *G* mit Wärmeschutzmasse umkleidet. Die Kühl- und Sammelvorlagen sind durch eine Mauer von der Destillirblase getrennt und mindestens 3 Meter davon entfernt. Die zickzackförmig geführten Kühlrohre sind in die Wände des Kühlgefässes eingesetzt und ausserhalb desselben durch die gusseisernen Kappen *S* unter einander verbunden. Diese Anordnung erleichtert etwa nöthige Reinigungen oder

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *541.
2) Industries Dec. 1892 S. 663.

Reparaturen. Die freiliegenden Kappen *S* sind durch in der Richtung der punktirten Linien vorgesetzte Eisenbleche und dazwischen geschütteten Sand vor zu starker Abkühlung geschützt. Die Sammelvorlage *N* hat 2 Meter Durchmesser. Die Blase wird mit Rohnaphtalin gefüllt, indem gleichzeitig durch ein kleines Feuer die Beschickung zum Schmelzen gebracht wird. Dieselbe beträgt etwa 5 Tonnen. Nun werden

Fig. 183.



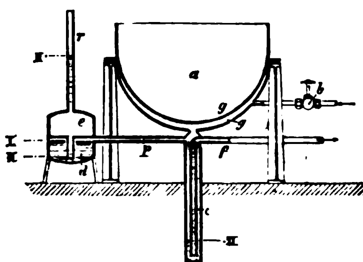

noch etwa 12 Kilogrm. Aetznatron in Form einer Lauge von 70° Tw. zugefügt und die Destillation eingeleitet. Gleichzeitig wird in *J* Dampf angelassen und vermittels derselben Leitung das Kühlwasser auf 80° erwärmt. Bis 210° gehen Wasser und ölige Stoffe über und werden in eine besondere Vorlage ablaufen lassen, von 210 bis 235 kommt Naphtalin, welches in *N* aufgefangen wird. Das flüssige Naphtalin wird mit gemahlenen Naphtalinrückständen von einer früheren Operation vermischt, bis es ungefähr die Consistenz von Backsteinmörtel hat und wird in starken Pressbeuteln durch hydraulischen Druck von etwa 20 Atm. von flüssigen Oelen befreit. Das ausgepresste Naphtalin wird darauf in einer gleichen Blase unter Zusatz von etwa 30 Kilogrm. „best third" Schwefel nochmals destillirt. Der sich bildende Schwefelwasserstoff wird durch das (punktirte) Rohr *V* erst noch in mit Drahtgazewänden durchzogene Kasten geleitet, um mitgerissenes Naphtalin zurückzuhalten. Im Uebrigen wird die Destillation wie beim ersten Male ausgeführt. Nun wird das erhaltene Naphtalin zum dritten Male in einer gleichen Blase unter Zusatz einer etwa 20 Kilogrm. 70proc. Aetznatron enthaltenden Lauge von 70° Tw. destillirt. Es wird jetzt aber, nachdem die Temperatur auf 165 bis 170°

gestiegen ist, das Feuer unter der Blase fortgenommen, 1 Stunde absitzen lassen und das Aetznatron mit den von ihm gebundenen Verunreinigungen durch den Hahn *Y* abgelassen. Dann wird weiter destillirt, wieder wie oben ölig-wässeriger Vorlauf für sich aufgefangen und bei 235° die Destillation beendet. Das reine Naphtalin lässt man aus dem Behälter *N* in galvanisirte Eisenblechkannen laufen.

**Kochen, Verdampfen.** Kochgefässe für Apotheken u. dgl. versieht G. Christ (D. R. P. Nr. 70 543) mit einer elastischen Füllung zwischen Tragring und dem ringförmigen Wulst des Gefässes.

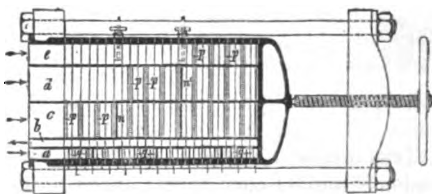
Temperaturregler für Dampfkochgefässe von E. Clarenbach (D. R. P. Nr. 67 146). Das Dampfkochgefäss *a* (Fig. 184) steht durch Rohr *p* mit den beiden über einander angeordneten Gefässen *d* und *e* in Verbindung, während es nach unten hin in das Rohr *c* ausläuft, welches das Rohr *f* einschliesst. Bei beginnendem Dampfdruck tritt die im Dampfraum *g* enthaltene Luft in das Gefäss *d*, wobei der ursprüngliche Stand I des condensirten Wassers bei erlangter Maximalspannung in den Rohren *r* und *c* bis zum Stand II steigt, bezw. fällt. Sobald nun die Dampfspannung durch Drosseln des Dampfeinlassventils *b* verringert wird, drückt die Wassersäule in *r* die Luft aus dem Behälter *d* nach dem Dampfraum zurück, bis schliesslich bei gänzlichem Schliessen des Ventils *b* der ganze Dampfraum wieder mit Luft gefüllt ist. In den Zwischenstadien wird also der Dampfraum ein Gemisch von Dampf und Luft enthalten, dessen Temperatur von dem Mischungsverhältniss, also direct von der Einstellung des Ventils *b* abhängt.

Fig. 184.



Apparat zum Temperaturausgleich zwischen Flüssigkeiten und Dämpfen von verschiedener Spannung der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 70 334), besteht aus an einander gereihten Hohlplatten, welche abwechselnd Dampfräume *p* (Fig. 185) und Flüssigkeitsräume *q* bilden. Die Flüssigkeit tritt bei *a* ein und bei *b* aus; *c d e* bilden die Dampfzuführungskanäle. Der im Grundriss dargestellte Apparat ist zur Verwendung von drei Dampfarten eingerichtet. Durch *c* strömt Dampf von der niedrigsten Spannung, der sich soweit ausbreitet, bis ihm durch eine

Fig. 185.



der in der Längenrichtung versetzten Verbindungen *n* das Weiterströmen verwehrt wird, und er durch den gemeinsamen Kanal entweicht. Der durch *d* einströmende Dampf wird durch den Abschluss $n^1$ aufgehalten und der höchstgespannte Dampf gelangt durch den geschlossenen Kanal *s* in die übrigen Dampfkammern *p*, bis er durch den gemeinsamen Kanal entweicht.

Entleerungsvorrichtung für Kochapparate. J. Lexa und J. Herold (D. R. P. Nr. 66 500) haben einen liegenden Vacuumapparat construirt, dessen Untertheil nur von lothrechten Wänden gebildet ist, so dass die Masse der treibenden Kraft, der Schwere folgend, vertical herausfliessen muss. In Folge dessen entsteht eine grosse Ablassöffnung, die genau so gross ist als die horizontale Projection des Apparates. Die dabei nun angewendete Verschlussvorrichtung dieser Ablassöffnung stellt diese in kürzester Zeit frei. (Verdampfapparate für Zuckerfabriken u. dgl. S. 802 bis 804.)

**Trockenvorrichtungen.** Der Apparat zum Verdampfen und Trocknen von F. M. Robertson (D. R. P. Nr. 67 182) besteht aus einer geschlossenen an ihrem obereren Ende mit einer Ein- und Auslassöffnung *b* (Fig. 186) und *c* versehenen Kammer *a*, durch deren Oeffnung *b* ein Luftstrom eingeführt wird, welcher bei *c* austritt. Am unteren Ende ist ein um den Apparat führender Kanal *d* angeordnet, welcher unter Vermittelung der rotirenden Schnecke *e* eine Umlaufbewegung des zu behandelnden Gutes ermöglicht.

Trockentrommel von H. Keferstein (D. R. P. Nr. 71 211). Bei dieser Trockenvorrichtung ziehen die heissen Gase unter und seitlich der Trommel *F* (Fig. 187) entlang durch den Raum *Z*, gelangen dann in

Fig. 186.

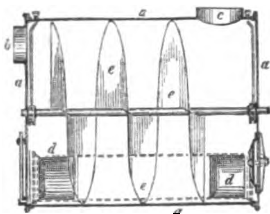
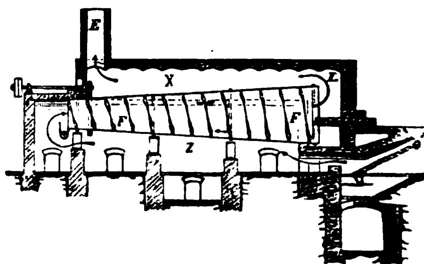



Fig. 187.

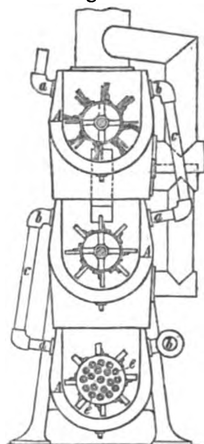



die Trommel und ziehen in entgegengesetzter Richtung, wie die zu trocknenden Schnitzel oder dergl., durch dieselbe. Die Schnitzel kommen fortwährend mit Luft in Berührung, welche noch nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Die Gase verlassen dann die Trommel *T*, durchziehen den Raum *X* und erwärmen dadurch nochmals die Trommel *F*, bis sie bei *E* durch einen Exhaustor abgesaugt werden.

Wendevorrichtung für Etagentrockner von L. Ganss und J. Seippel (D. R. P. Nr. 67 937).

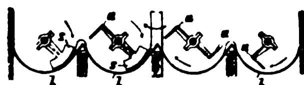
Beim Trockenapparat von F. E. Otto (D. R. P. Nr. 68313) sind die doppelwandigen Mulden *A* (Fig. 188) über einander angeordnet. Der Dampf oder die heisse Luft wird der obersten Mulde bei *a* zugeleitet, durchströmt mit Hülfe von geeigneten inneren Führungswänden die ganze Länge dieser Mulde und tritt bei *b* aus, um durch Rohr *c* der nächstfolgenden Mulde zugeführt zu werden, u. s. f. Der aus der unteren Mulde austretende Dampf u. s. w. gelangt durch ein hohles Lager in die Heizrohre *e* und entweicht schliesslich durch den gegenüberliegenden Lagerzapfen. In den Mulden angeordnete Rührvorrichtungen verhindern das Ansetzen des Trockengutes an die Wandungen und gestatten in Folge der ihnen ertheilten, dem jeweiligen Feuchtigkeitsgrad des Materials entsprechenden Umdrehungsgeschwindigkeit eine rationelle Ausnutzung der Heizflächen. Die Heizrohre *e*, welche die Fertigtrocknung des Materials vermitteln, sind in solcher Weise angeordnet, dass die einzelnen Röhren von der Eintrittsseite des Gutes an sich erweitern, um einestheils an erwähnter Seite die grössten Zwischenräume für das darauf gestreute Gut (zur Vermeidung einer Verstopfung), anderentheils an der Austrittsseite die grösste Heizfläche zu erhalten. (Vgl. S. 792.)

Fig. 188.



Vorrichtung zum gleichmässigen Füllen und Leeren mehrerer neben einander liegender Mulden, besonders für Trockenvorrichtungen von H. Schulze (D. R. P. Nr. 67 936). Die durch mehrere neben einander liegende Mulden *b* (Fig. 189) zu schaffenden Massen werden dadurch auf diese Mulden gleichmässig vertheilt, dass an der Transportwelle Auswerfer *a* und Schneckenflügel *s* angeordnet sind, welche das in die erste Mulde einfallende Material theils längs der Mulde weiter befördern, theils in die Nachbarmulden schaffen. Sollen die am Ende der ersten Muldenreihe angelangten Materialmengen wiederum gleichmässig auf eine zweite Reihe vertheilt werden, so bringt man in den ersten Mulden Auswerfer an, deren Anzahl den in gleichen Zeiten zu befördernden Materialmengen entspricht. Die Vertheilung auf die einzelnen Mulden der zweiten Reihe geschieht wieder mittels Ausstreicher und Schneckenflügel.

Fig. 189.



Trommeltrockner von M. Hecking (D. R. P. Nr. 66 646). Die äussere, von zwei in einander concentrisch gelagerten Trommeln, welche entgegengesetzte Conicität besitzen, wird von aussen mittels

Dampf oder Feuergase geheizt. Die innere Trommel hat einen ringförmigen Querschnitt und ist mittels der Hohlzapfen *Z* (Fig. 190) in der Weise gelagert, dass durch diese Dampf oder Heissluft eintreten kann. Behufs Erzielung einer grösseren Heizfläche wird die innere Heiztrommel aus ringförmig angewendeten Röhren hergestellt.

Trockenverfahren von Büttner & Meyer (D. R. P. Nr. 67 022). Den eintretenden heissen Feuergasen soll zunächst ein Theil der Wärme durch Strahlung entzogen werden, bevor sie das Trockengut selbst treffen [1]).

Bei der Trockenvorrichtung von Büttner & Meyer (D. R. P. Nr. 70505) wird das Trockengut durch Ketten oder Drahtseile vorgeschoben. — Bei der Trockenvorrichtung von G. Christ (D. R. P. Nr. 65 987) wird das Trockengut auf Wagen eingeschoben.

Trockenvorrichtung. Nach V. Obermüller (D. R. P. Nr. 69 244) liegen die beweglichen Theile der Wagen, welche die Transportvorrichtung des Trockengutes bilden, also Lager, Achsen und Räder ausserhalb des Trockenkanals, so dass sie dem verderblichen Einfluss der Heizgase entrückt und ausserdem sichtbar und jederzeit zugänglich gemacht sind. Die Fortbewegung der Wagen in der Längsrichtung des

Fig. 190.

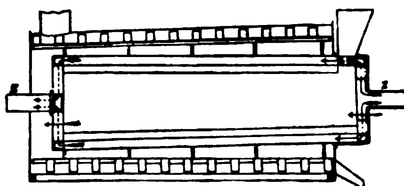
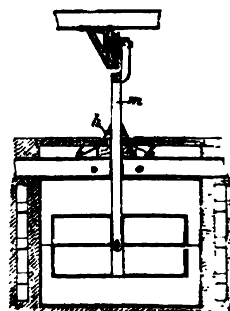


Fig. 191.



Trockenkanals ist ermöglicht durch einen im Deckengewölbe angebrachten Längsschlitz, der, um das Entweichen der Heizgase oder das Eindringen kalter Luft zu verhindern, abgedeckt sein muss. Diese Abdeckung geschieht durch die sattelförmigen Blechkappen *h* (Fig. 191), welche an den Hängeeisen *m* befestigt sind und mit ihren unteren Kanten in mit Sand oder Wasser gefüllte Rinnen *b* eintauchen.

Transportabler Trockenapparat von E. Witschel (D. R. P. Nr. 65 517) ist mit Horden versehen.

Trockenverfahren von L. Gye (D. R. P. Nr. 66 322) besteht darin, dass man bewegte Luft auf lose zwischen dem Trockengut eingespannte Tücher wirken lässt und dadurch eine fächelnde Bewegung der Luft herbeiführt.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *336.

Trockenverfahren von H. Leydecker (D. R. P. Nr. 66195). Nach diesem Verfahren nimmt die vorgewärmte Luft zunächst durch unmittelbare Berührung mit dem Trockengut Feuchtigkeit auf, wird alsdann in Röhren oder Kanälen durch fernere selbstständige Trockenräume geleitet, in welchen ihre Wärme mittelbar, durch Erwärmung der in diese Räume eingeführten Ventilationsluft wirkt. Bei der zur Ausführung dieses Verfahrens dienenden Trockenvorrichtung tritt die Trockenluft bei *e* (Fig. 192) in den Raum *A* ein, durchströmt denselben und entweicht am anderen Ende bei *c*, von wo die Luft durch einen Ventilator in das hier der Deutlichkeit wegen schlangenförmig gezeichnete Rohr *p* gedrückt wird, welches im Trockenraum *B* untergebracht ist.

Trockenofen nach X. Charles (D. R. P. Nr. 66323). Die Verbrennungsgase steigen in dem kegelförmigen Theil *P* (Fig. 193) empor und gehen durch Röhren *I*, welche seitwärts an den Theil *P* anschliessen,

Fig. 192.

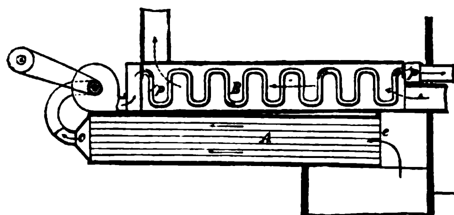
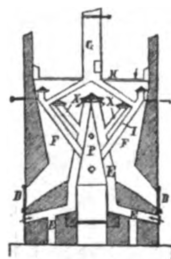


Fig. 193.



zum Schornstein *G*. Der Theil *P* ist von einer Blechhülle *E* umgeben, welche unten nach einer oder nach mehreren Seiten mit der Aussenluft in Verbindung gesetzt und oben mit Röhren *X* versehen ist. Die Blechhülle *E* und die Röhren *X* vermitteln den Zutritt der Luft, welche für das beabsichtigte Trocknen von Material erhitzt werden soll. Die aus den Röhren *X* austretende erhitzte Luft trocknet das auf die Plattform *H* gebrachte Material. Dasselbe fällt, wenn es pulverig ist, als ein feiner Regen in den Raum *F*, von wo es durch die Thüren *D* herausgenommen werden kann.

Trockenanlage von A. Rübenkamp (D. R. P. Nr. 66575). Durch den Trockenraum wird erhitzte Luft geführt.

Der Trockenofen von R. Payelle und E. Encillon (D. R. P. Nr. 65360) besteht aus sechs im Kreise angeordneten runden Oefen. Das Trockengut wird einer stufenweise wachsenden Temperatur derart unterworfen, dass jedesmal eine Temperaturerhöhung eintritt, wenn ein neuer Ofen beschickt und in das System eingeschaltet wird, bis die Operation vollendet ist, während welcher Rührarme mit rostartigen Treibflächen und scharartigen Abstreichflächen die Stoffe ununterbrochen durcharbeiten können [1]).

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *48.

Der Trockenapparat von G. Held (D. R. P. Nr. 67 223) besteht aus zwei Ständern, in deren Längsnuten sich die mit entsprechenden Zapfen versehenen Trockengutträger auf- und abbewegen können.

Trockenvorrichtung von Siller & Dubois (D. R. P. Nr. 68 279). Den schrägliegenden Rutschen *a* (Fig. 194), welche das oben zugeführte Trockengut abwärts befördern, wird durch einen gemeinschaftlichen Antrieb eine schwingende Bewegung ertheilt. Hierbei werden die Feuergase oder heisse Luft durch zwischen je zwei Rutschen angeordnete Oeffnungen des Trockenschachtes auf der einen Seite zugeführt, die entstandenen Dämpfe auf der anderen Seite abgeleitet.

Apparate zum Trocknen und Rösten von Kaffee u. dgl. von C. Salomon (D. R. P. Nr. 68 811), — A. Quadflig (D. R. P. Nr. 70 331), — E. Börsken (D. R. P. Nr. 70 664), — C. Th. Seidel (D. R. P. Nr. 71 206).

Vacuumtrockenvorrichtung von B. Finkelstein (D. R. P. Nr. 67 437). Die Kästen, welche zur Aufnahme des zu trocknenden Gutes dienen, werden bei diesem Vacuumtrockner durch erwärmte

Fig. 194.

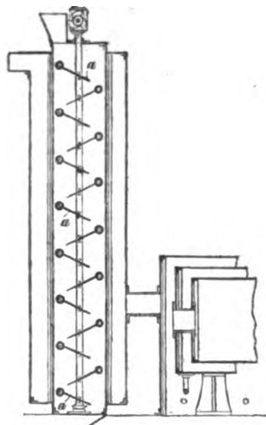
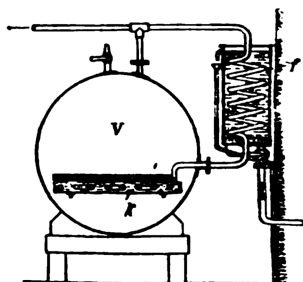



Fig. 195.




Flüssigkeit geheizt. Dadurch ferner, dass der Innenraum der Heizkästen *K* (Fig. 195) mit dem evacuirten Trockenraum in Verbindung gebracht ist, wird der Druck auf beiden Seiten der Kastenwände ausgeglichen. Da aber bei unmittelbarer Verbindung des Trockenraumes *V* mit dem Innenraum der Heizkörper die aus den erhitzten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe in den ersteren gelangen würden, so wird zwischen diesen beiden Räumen noch ein ausserhalb des Trockenraumes angebrachter Kühler *f* eingeschaltet, in welchem die Dämpfe sich wieder verdichten können.

Vacuumtrockenapparat für Laboratoriumzwecke von L. Storch[1]).

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1893 S. 13; Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *337.

Trockenschränke für Laboratorien von M. Kähler[1]. — Zum Füllen der doppelwandigen Trockenschränke empfehlen K. Seubert[2]) und M. Müller[3]) Glycerin.

**Verschiedenes.** Schnell-Infundirapparat von E. A. Lenz (D. R. P. Nr. 72 072), dessen mittlerer, bis zum Wasserniveau gehobener und pfannenartig ausgebildeter Bodentheil durch einen Kanal mit dem unteren Theil des Wasserraumes so in Verbindung steht, dass die äussere Wand des Wasserbades den durch einen cylindrischen, nahe bis an den Sitz reichenden Mantel gebildeten Verdampfungsraum vollständig umschliesst und als Sitz der Infundirbüchse dient.

Dampfüberhitzer. Nach A. Bratoluboff (D. R. P. Nr. 69 668) sind die Dampfröhren mit schlechten Wärmeleitern eingebettet.

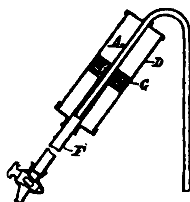
Zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren bringt man nach C. Ullmann (D. R. P. Nr. 68536) in eine Mannesmann'sche Röhre eine bestimmte Menge Aether, Benzin oder sonst eine passend gewählte Flüssigkeit (Wasser zersetzt bei hoher Temperatur Silicate, greift also auch Glas stark an), alsdann die mit dem Reactionsmaterial wie gewöhnlich gefüllte und zugeschmolzene Glasröhre, verschraubt das Stahlrohr mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel und erhitzt wie gewöhnlich[4]).

Schüttelapparat für Flüssigkeiten in feineren Glasgefässen von L. Gebek und A. Stutzer[5]).

Wasserstrahlluftpumpe von Greiner & Friedrichs[6]) unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen hauptsächlich dadurch, dass die Saugvorrichtung aus zwei zusammengeschliffenen Theilen besteht.

Knieheber von J. W. Micheel (D. R. P. Nr. 71 091). Das Abflussrohr des Kniehebers ist als Luftpumpe ausgebildet. Um den oberen feststehenden Theil $A$ (Fig. 196) des Abflussrohres ist ein Cylinder $D$ angeordnet, in welchem der an dem unteren Theil $F$ des Abflussrohres angebrachte Kolben $G$ durch Hineinschieben des Rohres $F$ bewegt werden kann.

Fig. 196.



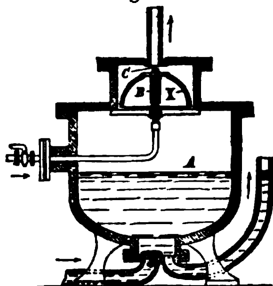

Hebevorrichtung mit Druckgas von P. Kestner (D. R. P. Nr. 67 474). In der Hebekammer $A$ (Fig. 197 S. 1204) ist über der Druckgasöffnung $B$ und unter der Entlüftungsöffnung $C$ ein mit Abschlussplatte versehener Schwimmer $X$ angeordnet, welcher beim Füllen der Kammer das

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *196 u. *269.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 223.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 270.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 274.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *132.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 174.

Druckgasrohr, beim Entleeren derselben dagegen das Entlüftungsrohr verschliesst.

Strahlapparate und ihre Anwendung bespricht J. Körting[1]. Beachtenswerth ist besonders die Streudüse. Dieselbe besitzt im Innern der kegelförmigen Ausmündung eine an sich unbewegliche Schraube, welche das Wasser in eine wirbelnde Bewegung versetzt, so dass es die Düse in feinst vertheilten Staub zerlegt verlässt. Man kann also diesen Wasserstaub benutzen, um damit Luft oder Gase zu fördern; man kann aber auch die Eigenschaft des Zerstäubens an sich ausnützen und mit Hülfe dieser Apparate vorzügliche Zerstäubungsmittel für alle möglichen Zwecke der Industrie herstellen. Als erste mögen die Anlagen zur Kühlung von Condenswasser erwähnt werden, bei denen einfach das erwärmte Wasser in die Höhe geschleudert wird, um durch die Berührung mit der Luft gekühlt wieder herabzufallen. Ferner werden die Streudüsen vielfach verwendet zur Herstellung von Apparaten zur Befeuchtung der Luft in Spinnereien, Webereien, Lagerhäusern, für Dextrin u. dgl.; ferner finden sie Verwendung, um Gase zu absorbiren, z. B. in den Phosphatfabriken zum Niederschlagen der Fluorwasserstoffgase (J. 1888. 599), in Cellulosefabriken zum Niederschlagen der aus den Sodaöfen abgehenden Gase, in Hüttenwerken zum Reinigen der Hochofengase, in Schwefelsäurefabriken für die Einspritzung in die Bleikammern; hier könnten sie auch als Ersatz der Steinfüllung der Gloverthürme dienen. In ähnlicher Weise verfährt man in den pneumatischen Mälzereien zur Herstellung der für die Keimung nöthigen feuchten Luft, wo man früher den Gloverthürmen ähnliche Einrichtungen hatte, und erreicht damit einen vorzüglichen Erfolg und insbesondere auch den Vortheil, dass man mit erheblich geringeren Luftdrücken bez. Luftzuge auskommen kann, weil die Widerstände so viel geringer sind. Eine ausgedehnte Verwendung finden die Streudüsen endlich zur Ausdeckung des Rohzuckers in den Schleudern, wobei sie den Vortheil bieten, dass von dem Zucker selbst sehr wenig abgewaschen wird, also das Ergebniss der Ausdeckung ein günstigeres ist als mit Dampf, Nebeldecke u. s. w.

Fig. 197.




Die Trichter von A. Diehl (D. R. P. Nr. 69583) sind gewellt oder geriefelt.

Halter für Säureflaschen u. dgl. von E. W. Holmgren[2] (Engl. P. 1892. Nr. 13056), bedarf nach Fig. 198 keiner weiteren Erläuterung.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 683.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *459.

Säurefester Belag aus Glasplatten nach C. Kellner (D. R. P. Nr. 68 168). Wenn nach Pat. 56 973 das Eisen mit dem Gemisch von Cement, kieselsaurer Thonerde und Wasserglas belegt ist, bringt man Bleiplatten in das zu schützende Gefäss, welche man je nach ihrer Stärke entweder übereinander falzt oder aneinander löthet, so dass ein dichter Bleimantel gebildet wird, der die säurefeste Masse vollständig und an allen Punkten bedeckt. Man presst dann diesen Bleimantel fest an die säurefeste Masse an und bringt darauf eine neuerliche Schicht der Mischung von Cement, kieselsaurer Thonerde und Wasserglas oder von Glasmehl, Quarzpulver und Wasserglas, auf diese Schicht bringt man dann erst den Glasbelag mittels des beschriebenen Zwischenlagkittes an.

Fig. 198.



Gegen mechanische und chemische Einflüsse widerstandsfähige Behälter von O. A. Engels und F. Nickel (D. R. P. Nr. 67 802) bestehen aus metallener Kernplatte mit beiderseitigen Ueberzügen. Wenngleich die chemische Widerstandsfähigkeit des Ueberzugs unverändert dieselbe bleibt, so ist doch seine mechanische Widerstandskraft, welche eben erst durch die Verbindung mit der Kernplatte herbeigeführt wird, bei der Anwendung einfacher Erhöhungen eine weit geringere, als wenn Erhöhungen mit Widerhaken angewendet werden. In diesem Fall halten die Widerhaken den Ueberzug bez. die Ueberzüge zwischen sich und der Grundplatte derart fest, dass die Verbindung praktisch eine unlösliche und unzerstörbare ist, so dass in dieser Art gefertigte Apparate und Behälter u. s. w. als unverwüstlich bezeichnet werden können. Dieses System ist von Werth für die chemische Technik, in welcher man zum Kochen, Aufbewahren und Leiten einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten bekanntlich keine metallenen Behälter verwenden darf[1]).

Apparat zur unmittelbareren Angabe des Gewichtes und der Volumina von Gasen von Fr. Krupp[2]) (D. R. P. Nr. 69 913). Eine in einem luftdichten federnden Metallring oder in einer ebensolchen Kapsel eingeschlossene Luft- und Gasmenge überträgt nach Art der Aneroidbarometer ihren Spannungszustand auf ein Zeigerwerk, welches die Grösse der Spannung und hiermit die Volumen oder Gewichtsveränderung des in Beobachtung stehenden Gases auf entsprechend eingetheilten Scalen angiebt.

Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen. Nach H. Precht (D. R. P. Nr. 64 529) steht der Hohlraum der Kugel *a* (Fig. 199 S. 1206) durch Rohr *b* und Oeffnung *o* mit der äusseren Luft in Verbindung, wodurch Druck- und Temperaturschwankungen der letzeren ohne Einfluss auf die Bestimmung des spec. Gewichtes sind. Die Stange *b*

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *273.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 647.

ist wie ein Waagebalken bei *w* unterstützt, während die Kugel *a* von einer grösseren Kugel *A* umgeben ist, durch welche das zu untersuchende Gas streicht.

Bestimmung der in einem Gasgemisch enthaltenen Volumprocente einer Gasart und zur Bestimmung des Gewichts von Gasen. Nach M. Arndt (D. R. P. Nr. 70 829) besteht dieser Apparat aus einer in einem luftdicht verschlossenen Kasten *n* (Fig. 200) angeord-

Fig. 199.

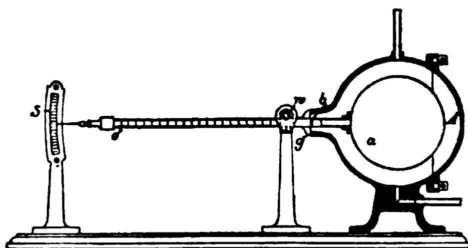
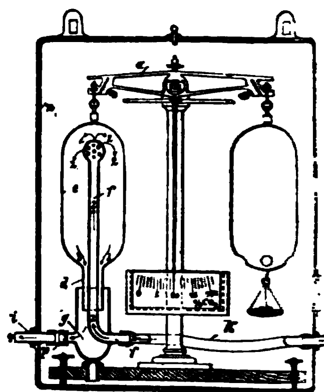


Fig. 200.



neten Gaswaage, deren beliebig gestalteter Waagebalken *a* einen beliebig gestalteten ausbalancirten offenen Gasbehälter *e* trägt. Die Gas-Zu- und -Ableitung in bezw. aus diesem Gasbehälter *e* wird durch das in denselben hineinragende Rohr *f* und den Stutzen *g* bewirkt. Wenn die in den Kasten *n* eingeschlossene Luft infolge theilweisen Absaugens durch Stutzen *i*, Schlauch *q* und Stutzen *g* auf ein der Zugstärke entsprechendes Vacuum verdünnt ist, gelangen nur noch die durch den mit der Gasquelle in Verbindung gebrachten Stutzen *h* Schlauch *k* und Rohr *f* eingesaugten, den Gasbehälter *e* durchströmenden Gase in den Pfeilrichtungen *1* und *2* in den letzteren und treten, durch Stutzen *g*, Schlauch *q* und Stutzen *i* abgesaugt, in den Pfeilrichtungen *3* und *4* wieder aus dem Gasbehälter *e* heraus. Die Gase können den Apparat auch in umgekehrter Richtung durchziehen und sodann durch Stutzen *i* eingesaugt und durch Stutzen *h* abgesaugt werden. In jedem Falle kann der Waagebalken *a* mitsammt dem Gasbehälter *e* ohne Widerstand spielen, da das Rohr *f* und der Stutzen *g* dem letzteren bezw. dessen Hals *d* bei den Auf- und Abwärtsbewegungen genügend freien Raum lassen.

Tabellen zur Reduction von Gasvolumen für verschiedene Drucke von A. Lwoff[1]).

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. 443.

Gasentwicklungsapparat von Greiner & Friedrichs[1]).

**Probenehmer** für Flüssigkeiten von F. Harm[2]) (D. R. P. Nr. 67400) gestattet, dauernd, selbst tropfenweise, Proben aus dem Brüdenwasserrohre eines Zuckerverkochapparates o. dgl. zu entnehmen, um möglichst schnell Verluste an Zucker, welche durch Aufschäumen des verkochenden Zuckersaftes entstehen, aufdecken und danach die Ursache des Verlustes abstellen zu können.

Probenehmer von H. Le Roy Bridgman (D. R. P. Nr. 64329) zum Probenehmen aus Erzmassen u. dgl. (vgl. J. 1891. 124)[3]).

Die deutsche chemische Industrie in Chicago. Die tactlosen und völlig falschen Redensarten von Reuleaux über die deutsche Industrie werden gebührend zurückgewiesen[4]).

In der Londoner „Nature“ macht H. E. Armstrong seine Landsleute auf die Werthschätzung wissenschaftlicher Forschung aufmerksam, die seitens der deutschen chemischen Fabriken durch Einrichtung grösserer Laboratorien bethätigt wird. So habe eine grosse Farbenfabrik ein Laboratorium für wissenschaftliche Untersuchungen, in dem 26 erfahrene Chemiker beschäftigt seien. Zu diesen kämen noch zahlreiche Chemiker, die in anderen Abtheilungen thätig seien, so dass ihre Gesammtzahl über 60 betrage. Eine andere beschäftigte sogar 78 Chemiker. In vielen anderen Fabriken sei gleiche Vorsorge getroffen und die Farbenwerke in ganz Deutschland seien thatsächlich geradezu wissenschaftliche Laboratorien in grossem Maassstabe. Im Gegensatz hierzu beschäftige kaum eine englische Farbenfabrik 6 Chemiker, jedenfalls keine mehr. Es dürfe daher nicht überraschen, dass, obgleich ein sehr grosser Theil des benutzten Steinkohlentheers englischen Ursprungs sei und die englische Industrie sich zuerst mit der Herstellung von Alizarin und Anilinfarben befasst habe, doch etwa neun Zehntel aller jetzt erzeugten künstlichen Farbstoffe in Deutschland hergestellt werden; i. J. 1891 habe Deutschland für etwa 44269000 Mark Anilinfarben und für 12906000 Mark Alizarin ausgeführt, und ein sehr grosser Theil dieser Farbstoffe sei nach Ostindien gegangen, wo sie die natürlichen Farben rasch verdrängen. „Manufactured in Germany“ sei jetzt in der ganzen Welt die anerkannte Handelsmarke. Noch vor wenigen Jahren schrieb Wurtz: „La chemie est une science francaise“; gegenwärtig können wir sagen, dass sie jetzt eine deutsche Wissenschaft ist, dass dieser Thatsache die Deutschen ihr Uebergewicht verdanken, und dass der Niedergang bei uns in England eingetreten ist, weil wir es nicht verstanden haben, der Zeit zu folgen. Die unduldsame Eigenart, die uns in den Stand gesetzt hat, zu erobern und zu herrschen, wo es anderen Nationen misslungen ist, bringt uns wenig Nutzen in einem industriellen Kriege gegen das bestunterrichtete Volk der Welt, dessen Waffen wissenschaftliche Untersuchung und wissenschaftliche Methode sind, und das Sorge getragen hat, „den Sieg zu organisiren“. Ich für meine Person kann nur sagen, dass mir, während ich die verbrecherische Kurzsichtigkeit meiner Landsleute beklage, die von ihren auswärtigen Mitbewerbern entfaltete Thätigkeit Bewunderung einflösst: „es ist nicht zu leugnen, sie verdienen ihren Erfolg“.

Dem Ausstellungsbericht von G. Lunge[5]) sei im Voraus folgende Stelle entnommen: „Noch vor einem Menschenalter war die deutsche chemische Industrie recht klein gegenüber derjenigen von England und Frankreich; heut ist

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *106.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *353.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893 S. *15.
4) Stahl und Eisen 1893 S. 965.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894 S. 3.

sie diesen in fast allen Stücken ebenbürtig, in einigen hochwichtigen Feldern sogar weit voran; aber nur unablässige Arbeit kann diesen Vorsprung, namentlich auch gegenüber dem jungen Riesen Amerika, festhalten. Dazu müssen sich nach wie vor vereinigen: intensives Studium aller Zweige der reinen und technischen Chemie auf den deutschen Hochschulen, einsichtige und ausgiebige Benutzung der ihr dadurch gebotenen Hülfskräfte von Seiten der chemischen Fabriken, kraftvoller, dabei aber nicht unbesonnen überstürzender Unternehmungsgeist der Industriellen, und schliesslich eine reichliche Ansammlung von Capitalien, ohne die alles Andere in der Luft schweben würde, die aber eben bei gehöriger Wirksamkeit der übrigen Factoren in geometrischer Progression eintreten muss — es sei denn, dass durch unzweckmässige Gesetzgebung und Besteuerung die berühmte Gans mit den goldenen Eiern geschlachtet würde."

## Neue Bücher.

**Berthelot: Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen; übersetzt von G. Siebert. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 2 M.**

Eine empfehlenswerthe Anleitung zur Bestimmung der specifischen und latenten Wärme, sowie der Verbrennungswärme mit der calorimetrischen Bombe, nebst Erklärungen.

**K. Elbs: Die Akkumulatoren. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 1 M.**

Die kleine Schrift gibt eine gemeinfassliche Darstellung der Wirkungsweise, Leistung und Behandlung der Akkumulatoren mit Berücksichtigung der elektrolytischen Bestimmungen; sie ist daher auch für analytische Laboratorien beachtenswerth.

**H. Joly: Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1894. (Berlin, Julius Springer.)**

Auf 870 Seiten bringt hier Verf. eine grosse Anzahl von Notizen, Tabellen, Regeln, Formeln, Gesetze, Verordnungen, Preise und Bezugsquellen auf dem Gebiete des Bau- und Ingenieurwesens in alphabetischer Anordnung, die besonders jedem Betriebschemiker willkommen und nützlich sein werden.

**H. Landoldt und R. Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. (Berlin, Julius Springer.) 2. Aufl. Pr. 24 M.**

Während die erste Auflage nur 240 Seiten Tabellen enthielt, bringt die vorliegende 540 Seiten, also mehr wie doppelt so viel. Auch diesesmal sind die Tabellen mit Quellenangabe für jede mitgetheilte Zahl versehen, was besonders lobend anerkannt werden muss. Das zusammengetragene gewaltige Zahlenmaterial erleichtert nicht nur dem Theoretiker, sondern auch dem technischen Chemiker das Nachschlagen ungemein. Die fleissige Arbeit kann daher bestens empfohlen werden.

**W. Nernst und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwerthung. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. geb. 2,40 M.**

Die kleine Schrift gibt eine vortreffliche Anleitung zur Ausführung bezw. Untersuchungen, behandelt die Regelmässigkeiten von Siedepunkten und Schmelzpunkten besonders organischer Verbindungen, sowie Gefrierpunktsregelmässigkeiten. In erster Linie für Untersuchung organischer Stoffe bestimmt, wird es auch in analytischen Laboratorien mit Vortheil verwendet werden. Es sei bestens empfohlen.

F. Oettel: Anleitung zu elektro-chemischen Versuchen. (Freiberg, Craz & Gerlach.) Pr. 4 M.

Verf. bespricht die Beschaffung, Messung und Regelung des Stromes, die Zurüstung der Versuche, die Elektrolyse, Herstellung und Aichung von Tangentenbussolen u. dgl., Einrichtung zur elektrolytischen Analyse. Die Darstellung ist elementar gehalten, überall werden nur die einfachsten Hülfsmittel vorausgesetzt. Als praktisches Beispiel wird die Verarbeitung einer arsenhaltigen Kupferlauge erörtert. Besonders in der Praxis stehende Chemiker werden das Buch gerne zur Hand nehmen.

Portraits berühmter Naturforscher. 48 Bilder mit biographischem Text. (Wien, A. Pichler's Wittwe & Sohn.) Pr. 15 M.

Den schönen Stichen, 28 × 39 Centim. gross, sind kurze Lebensbeschreibungen beigegeben und bilden damit einen Beitrag zur Geschichte der Wissenschaften. Von den jetzt noch lebenden Chemikern ist Prof. Wislicenus hervorzuheben, während Vict. Meyer, Wallach und Andere leider fehlen. Unter den verstorbenen Chemikern fehlt merkwürdigerweise Wöhler. Die Portraits werden überall freundlich aufgenommen werden.

W. Weber: Das deutsche Patentgesetz vom 7. April 1891 nebst Gesetz betr. den Schutz von Gebrauchsmustern vom 1. Juni 1891. (Essen, G. Bädeker.) Pr. 4 M.

Allen, welche mit Patenten zu thun haben, zu empfehlen.

---

# Autoren-Register.

---

# Sach-Register.

# Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

| D. R. P. | Seite | D. R. P. | Seite | D. R. P. |
|---|---|---|---|---|
| 60 233 | 427 | 65 197 | 934 | 65 49[illegible] |
| 60 393 | 936 | 65 221 | 1180 | 65 517 |
| 61 328 | 932 | 65 242 | 148 | 65 520 |
| 61 479 | 766 | 65 254 | 752 | 65 524 |
| 61 630 | 767 | 65 256 | 751 | 65 530 |
| 62 012 | 976 | 65 260 | 957 | 65 537 |
| 62 018 | 617 | 65 262 | 1008 | 65 540 |
| 62 020 | 160 | 65 263 | 750 | 65 541 |
| 62 045 | 159 | 65 271 | 746 | 65 552 |
| 62 318 | 496 | 65 287 | 802 | 65 557 |
| 62 367 | 657 | 65 288 | 497 | 65 568 |
| 62 703 | 624 | 65 300 | 961 | 65 574 |
| 63 000 | 161 | 65 305 | 936 | 65 576 |
| 63 082 | 911 | 65 317 | 714 | 65 577 |
| 63 591 | 375 | 65 324 | 714 | 65 584 |
| 63 655 | 713 | 65 337 | 241 | 65 585 |
| 63 988 | 751 | 65 339 | 156 | 65 592 |
| 64 264 | 223 | 65 340 | 932 | 65 598 |
| 64 348 | 1187 | 65 349 | 1058 | 65 640 |
| 64 351 | 751 | 65 360 | 1201 | 65 656 |
| 64 361 | 749 | 65 380 | 957 | 65 657 |
| 64 403 | 1071 | 65 381 | 954 | 65 660 |
| 64 411 | 878 | 65 391 | 957 | 65 662 |
| 64 445 | 1080 | 65 397 | 429 | 65 663 |
| 64 449 | 798 | 65 399 | 427 | 65 668 |
| 64 457 | 979 | 65 401 | 102 | 65 670 |
| 64 474 | 1173 | 65 407 | 749 | 65 677 |
| 64 529 | 1205 | 65 413 | 1190 | 65 684 |
| 64 540 | 748 | 65 428 | 147 | 65 689 |
| 64 605 | 1187 | 65 447 | 515 | 65 694 |
| 64 950 | 260 | 65 448 | 977 | 65 696 |
| 65 072 | 146 | 65 450 | 362 | 65 738 |
| 65 079 | 993 | 65 451 | 146 | 65 742 |
| 65 101 | 157 | 65 452 | 1184 | 65 745 |
| 65 103 | 1189 | 65 456 | 957 | 65 750 |
| 65 107 | 146 | 65 463 | 145 | 65 758 |
| 65 112 | 146 | 65 466 | 961 | 65 782 |
| 65 125 | 157 | 65 470 | 362 | 65 784 |
| 65 134 | 18 | 65 475 | 147 | 65 785 |
| 65 151 | 712 | 65 481 | 712 | 65 792 |
| 65 186 | 1191 | 65 484 | 371 | 65 794 |

| D. R. P. | Seite | D. R. P. | Seite | D. R. P. | Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 66 808 | 538 | 67 067 | 1018 | 67 303 | [illegible] |
| 66 811 | 622 | 67 074 | 524 | 67 304 | [illegible] |
| 66 813 | 425 | 67 076 | 430 | 67 306 | [illegible] |
| 66 822 | 816 | 67 083 | 150 | 67 314 | [illegible] |
| 66 826 | 497 | 67 085 | 373 | 67 317 | [illegible] |
| 66 830 | 496 | 67 087 | 841 | 67 320 | [illegible] |
| 66 832 | 817 | 67 099 | 14 | 67 322 | [illegible] |
| 66 832 | 1190 | 67 100 | 697 | 67 329 | [illegible] |
| 66 838 | 1013 | 67 101 | 357 | 67 331 | [illegible] |
| 66 840 | 700 | 67 102 | 612 | 67 332 | [illegible] |
| 66 841 | 767 | 67 104 | 632 | 67 336 | [illegible] |
| 66 843 | 136 | 67 107 | 712 | 67 339 | [illegible] |
| 66 847 | 954 | 67 115 | 590 | 67 355 | [illegible] |
| 66 853 | 957 | 67 126 | 585 | 67 363 | [illegible] |
| 66 855 | 18 | 67 128 | 571 | 67 368 | [illegible] |
| 66 862 | 1012 | 67 142 | 428 | 67 390 | [illegible] |
| 66 863 | 1119 | 67 143 | 391 | 67 393 | [illegible] |
| 66 865 | 788 | 67 146 | 1197 | 67 395 | [illegible] |
| 66 866 | 514 | 67 153 | 430 | 67 396 | [illegible] |
| 66 873 | 1009 | 67 156 | 1185 | 67 399 | [illegible] |
| 66 875 | 1058 | 67 157 | 1016 | 67 401 | [illegible] |
| 66 877 | 556 | 67 172 | 159 | 67 407 | [illegible] |
| 66 880 | 881 | 67 176 | 749 | 67 411 | [illegible] |
| 66 882 | 936 | 67 178 | 284 | 67 414 | [illegible] |
| 66 883 | 882 | 67 180 | 788 | 67 421 | [illegible] |
| 66 886 | 656 | 67 182 | 1198 | 67 426 | [illegible] |
| 66 892 | 1100 | 67 189 | 19 | 67 429 | [illegible] |
| 66 898 | 954 | 67 196 | 936 | 67 434 | [illegible] |
| 66 912 | 73 | 67 198 | 590 | 67 437 | [illegible] |
| 66 917 | 620 | 67 200 | 881 | 67 439 | [illegible] |
| 66 918 | 697 | 67 201 | 936 | 67 445 | [illegible] |
| 66 919 | 695 | 67 204 | 170 | 67 466 | [illegible] |
| 66 922 | 102 | 67 213 | 538 | 67 468 | [illegible] |
| 66 937 | 295 | 67 219 | 919 | 67 470 | 622 |
| 66 939 | 11 | 67 221 | 919 | 67 474 | [illegible] |
| 66 943 | 139 | 67 223 | 1202 | 67 478 | 592 |
| 66 947 | 991 | 67 232 | 575 | 67 496 | 994 |
| 66 953 | 140 | 67 238 | 994 | 67 497 | 994 |
| 66 955 | 955 | 67 239 | 984 | 67 504 | 454 |
| 66 969 | 1185 | 65 240 | 1013 | 67 505 | 693 |
| 66 975 | 661 | 67 244 | 1184 | 67 529 | 146 |
| 66 976 | 443 | 67 251 | 994 | 67 531 | 1079 |
| 66 998 | 1137 | 67 252 | 713 | 67 533 | 148 |
| 67 000 | 610 | 67 254 | 1012 | 67 536 | 136 |
| 67 001 | 647 | 67 255 | 675 | 67 546 | 497 |
| 67 013 | 574 | 67 258 | 640 | 67 547 | 146 |
| 67 015 | 130 | 67 259 | 643 | 67 550 | 712 |
| 67 017 | 597 | 67 261 | 643 | 67 563 | 601 |
| 67 018 | 526 | 67 274 | 148 | 67 564 | 270 |
| 67 022 | 1200 | 67 275 | 17 | 67 566 | 129 |
| 67 036 | 798 | 68 276 | 788 | 67 571 | 241 |
| | 1187 | 67 278 | 218 | 67 573 | 961 |
| 67 038 | 1063 | 67 279 | 984 | 67 575 | 988 |
| 67 044 | 355 | 67 292 | 696 | 67 576 | 804 |
| 67 061 | 614 | 67 297 | 295 | 67 578 | 156 |
| 67 062 | 598 | 67 299 | 17 | 67 583 | 11 |

---

Leipzig. Walter Wigand's Buchdruckerei.

## An die Leser und Freunde

des

# Jahresberichtes der chemischen Technologie.

Von dem Streben beseelt, dem Jahresbericht, der seit achtunddreissig Jahren überall eine freundliche Aufnahme gefunden, einen möglichst hohen Grad der Vollständigkeit zu geben, gestattet sich der Verfasser an alle Leser und Freunde des Jahresberichtes die Bitte zu richten, ihn durch Zusendung aus der Praxis stammender Notizen und insbesondere solcher Beiträge freundlichst zu unterstützen, welche (wie beispielsweise Programme technischer Lehr-Anstalten, Denkschriften und Jahresberichte gewerblicher Vereine) zunächst für engere Leserkreise bestimmt sind.

Alle literarischen Zusendungen (besonders auch Recensionsexemplare neuer Bücher) erbittet sich der Verfasser durch die Post oder durch die Verlagsbuchhandlung von Otto Wigand in Leipzig.

Göttingen, im April 1894.
Wilhelm Weber-Strasse 27.

**Der Verfasser.**

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.

